

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет водного господарства та  
природокористування

Технічний коледж

**М. В. Яцков, Н. М. Корчик, О. А. Пророк**

# **ОСНОВНІ ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ БАЗОВИХ НЕОРГАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ**

*Навчальний посібник*

*Академічний рівень*

*Частина перша*

**Рівне – 2020**

УДК 66-933.6(075.8)  
Я93

**Рецензенти:**

**Бехта П. А.**, доктор технічних наук, професор Національного лісотехнічного університету України (м. Львів);

**Древецький В. В.**, доктор технічних наук, професор Національного університету водного господарства та природокористування (м. Рівне).

*Рекомендовано вченою радою Національного університету водного господарства та природокористування.*

*Протокол № 9 від 29 листопада 2019 року.*

**М. В. Яцков, Н. М. Корчик, О. А. Пророк**

**Я93** Основні технологічні схеми базових неорганічних виробництв : навч. посібник. – Рівне : НУВГП, 2020. – 212 с.

**ISBN 978-966-327-462-1**

Навчальний посібник «Основні технологічні схеми базових неорганічних виробництв» написано згідно з робочою програмою дисципліни. Він містить фактичний матеріал відповідно до типових робочих програм та методичних вказівок щодо вивчення окремих тем, запитання та завдання для самоконтролю, список рекомендованої літератури, що може бути корисним при самостійному вивченні дисципліни в умовах Європейської кредитно-трансферної системи.

Посібник призначено для студентів закладів вищої освіти та коледжів за спеціалізацією 151 «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології», 161 «Хімічні технології та інженерія», 133 «Галузеве машинобудування», 101 «Екологія», 192 «Будівництво та цивільна інженерія».

**УДК 66-933.6(075.8)**

**ISBN 978-966-327-462-1**

© М. В. Яцков, Н. М. Корчик,  
О. А. Пророк, 2020

© Національний університет  
водного господарства та  
природокористування, 2020

# Зміст

Передмова.....	8
<i>Вступ</i> .....	9
<b>РОЗДІЛ 1. ВИРОБНИЧІ І ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ ТА КОМПОНЕНТИ ХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА</b> .....	13
1.1. <i>Класифікація типових процесів</i> .....	13
1.2. <i>Технологічні показники</i> .....	16
1.3. <i>Гомогенні та гетерогенні хіміко-технологічні процеси</i> .....	19
1.3.1 Гомогенні хіміко-технологічні процеси.....	19
1.3.2 Гетерогенні хімічно-технологічні процеси.....	20
1.3.3 Способи збільшення швидкості або інтенсифікація гомогенних процесів.....	21
1.3.4 Способи інтенсифікації гетерогенних процесів.....	22
<b>РОЗДІЛ 2. ВИРОБНИЧІ ПРОЦЕСИ ЯК ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНА СИСТЕМА</b> .....	24
2.1. <i>Визначення поняття хіміко-технологічної системи</i> .....	24
2.2. <i>Суть системного підходу. Структура та опис хіміко-технологічної системи</i> .....	24
2.3. <i>Класифікація хіміко-технологічної системи</i> .....	26
2.3.1 Класифікація за типом функціонування.....	27
2.3.1.1 ХТС для виробництва одного продукту.....	27
2.3.1.2 ХТС для виробництва кількох продуктів.....	28
2.3.2 Класифікація ХТС за структурою.....	29
<b>РОЗДІЛ 3. ОТРИМАННЯ ВОДНЮ, КИСНЮ, АЗОТУ, ОКСИДІВ КАРБОНУ ДЛЯ ПОДАЛЬШОГО ВИКОРИСТАННЯ В ПРОМИСЛОВOSTІ</b> .....	32
3.1. <i>Отримання водню із метану способом конверсії</i> .....	32
3.1.1 Фізико-хімічна модель отримання водню із метану.....	32
3.1.2 Конверсія метану.....	34
3.1.3 Автоматизація процесу конверсії метану.....	36
3.1.3.1 Автоматизація конвертора метану другого ступеня у виробництві технологічного газу для синтезу амоніаку...	36
3.1.3.2 Контроль і автоматизація процесу моноетаноламінової	

очистки конвертованого газу від CO і CO <sub>2</sub> у виробництві технологічного газу для синтезу амоніаку..	37
3.1.3.3 Контроль та автоматизація процесу очистки газу гарячими розчинами поташу у виробництві технологічного газу для синтезу амоніаку.....	38
3.1.3.4 Контроль і автоматизація процесу метанування у виробництві технологічного газу для синтезу амоніаку..	39
<b>3.2 Розділення повітря із отриманням азоту і кисню.....</b>	<b>40</b>
3.2.1 Фізико-хімічна модель отримання азоту із атмосферного повітря.....	40
3.2.2 Технологічна модель розділення повітря.....	42
3.2.2.1 Установки високого тиску.....	42
3.2.2.2 Установки високого тиску з насосом.....	44
3.2.2.3 Установки середнього тиску.....	45
3.2.2.4 Установки низького тиску.....	48
3.2.3 Агрегат ректифікації.....	50
3.2.4 Автоматичний контроль та керування виробництвом.....	52
3.2.4.1 Аналіз технологічного процесу як об'єкта автоматизації	52
3.2.4.2 Опис схеми автоматизації.....	54
3.2.5 Розрахунок матеріального балансу виробництва.....	56
3.2.5.1 Матеріальний баланс установки розділення повітря.....	56
3.2.5.2 Матеріальний баланс нижньої колони.....	58
3.2.5.3 Матеріальний баланс верхньої колони.....	59
3.2.6 Розрахунок енергетичного (теплого) балансу виробництва.....	61
3.2.6.1 Розрахунок витратних коефіцієнтів.....	63
3.2.7 Розрахунок та вибір основного апарата.....	64
3.2.7.1 Розрахунок верхньої ректифікаційної колони.....	64
3.2.7.2 Розрахунок діаметру верхньої ректифікаційної колони...	68
3.2.7.3 Розрахунок діаметрів штуцерів верхньої ректифікаційної колони.....	69
3.2.8 Розрахунок і вибір допоміжного технологічного обладнання.....	71
3.2.8.1 Розрахунок нижньої ректифікаційної колони.....	71
3.2.8.2 Розрахунок діаметру нижньої ректифікаційної колони...	74
3.2.8.3 Розрахунок основного конденсатора.....	76
<b>РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА АМОНІАКУ.....</b>	<b>79</b>
<b>4.1. Загальна фізико-хімічна модель технології виробництва.....</b>	<b>79</b>
4.1.1 Отримання ABC з повітря та метану.....	79

4.1.2	Теоретичні основи синтезу амоніаку.....	79
4.2	<b>Опис загальної функціональної схеми виробництва амоніаку.....</b>	82
4.3	<b>Опис технологічної схеми виробництва амоніаку.....</b>	85
4.4	<b>Фізико-хімічна характеристика процесу отримання амоніачної води.....</b>	92
4.4.1	Наявні методи виробництва готової продукції, їх коротка характеристика. Вибір методу, його переваги....	92
4.4.2	Опис установки виробництва амоніаку водного технічного.....	94
4.4.2.1	Під атмосферним тиском.....	94
4.4.2.2	Під тиском 1,6 МПа (16 кгс/см <sup>2</sup> ).....	95
4.5	<b>Окисно-відновні та кислотно-основні властивості амоніачної води.....</b>	96
4.6	<b>Контроль і автоматизація агрегату синтезу амоніаку.....</b>	98
4.7	<b>Характеристика відходів процесу синтезу амоніаку...</b>	102
4.7.1	Характеристика відходів стадії синтезу амоніаку з розрахунком загальної балансової схеми матеріальних потоків в системі «Колона синтезу – навколишнє середовище».....	102
4.7.2	Виділення криптону і ксенону з продувних газів синтезу амоніаку.....	107
4.8	<b>Розробка ресурсозберігаючої біциклічної схеми виробництва амоніаку.....</b>	110
4.9	<b>Матеріальний розрахунок агрегату синтезу амоніаку.....</b>	112

## РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ..... 129

5.1	<b>Застосування сульфатної кислоти.....</b>	129
5.2	<b>Способи отримання сульфатної кислоти.....</b>	129
5.3	<b>Хімічна модель виробництва сульфатної кислоти. Фізико-хімічна характеристика окремих стадій виробництва сульфатної кислоти.....</b>	130
5.3.1	Одержання сульфур(IV) оксиду SO <sub>2</sub> .....	130
5.3.2	Одержання сульфур(VI) оксиду SO <sub>3</sub> .....	131
5.3.3	Абсорбція SO <sub>3</sub> з одержанням сульфатної кислоти.....	133
5.4	<b>Функціональна схема виробництва сульфатної кислоти.....</b>	134
5.5	<b>Технологічна схема виробництва сульфатної</b>	

<b>кислоти</b> .....	135
5.5.1 Технологічна схема отримання сульфур(IV) оксиду $\text{SO}_2$	135
5.5.1.1 Отримання сульфур(IV) оксиду $\text{SO}_2$ із колчедану.....	135
5.5.1.2 Отримання сульфур(IV) оксиду $\text{SO}_2$ методом спалювання сірки.....	136
5.5.2 Технологічна схема отримання сульфур(IV) оксиду $\text{SO}_3$ .....	138
5.5.3 Технологічна схема абсорбції сульфур(VI) оксиду $\text{SO}_3$ ..	138
5.5.4 Загальна технологічна схема виробництва сульфатної кислоти.....	140
5.6 <i>Автоматизація виробництва сульфатної кислоти</i> ....	140
5.7 <i>Розрахунок матеріального балансу спалювання сульфатного колчедану</i> .....	144
5.7.1. Приклад виконання розрахунків.....	145
<b>РОЗДІЛ 6. ВИРОБНИЦТВО НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ</b> .....	151
6.1 <i>Застосування нітратної кислоти</i> .....	151
6.2 <i>Отримання нітратної кислоти</i> .....	151
6.3 <i>Хімічна модель виробництва нітратної кислоти. Фізико-хімічна характеристика окремих стадій виробництва нітратної кислоти</i> .....	152
6.3.1 Одержання нітроген(II) оксиду.....	152
6.3.2 Одержання нітроген(IV) оксиду.....	154
6.3.3 Абсорбція (хемосорбція) нітроген(IV) оксиду.....	156
6.4 <i>Функціональна схема одержання слабкої <math>\text{HNO}_3</math></i> .....	157
6.5 <i>Технологічна схема виробництва розведеної нітратної кислоти</i> .....	158
<b>РОЗДІЛ 7. ВИРОБНИЦТВО ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ</b> .....	161
7.1 <i>Способи отримання фосфатної кислоти. Хімічна модель виробництва фосфатної кислоти</i> .....	161
7.2 <i>Функціональна і технологічна схема одержання фосфатної кислоти</i> .....	163
7.3 <i>Визначення основних технологічних параметрів процесу</i> .....	166
7.4 <i>Приклад розрахунку витрати кислоти</i> .....	171
<b>РОЗДІЛ 8. ВИРОБНИЦТВО МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ</b> .....	173
8.1 <i>Загальна характеристика мінеральних добрив</i> .....	173
8.2 <i>Класифікація азотних добрив</i> .....	174
8.3 <i>Виробництво амонійної селітри. Хімічна модель</i> .....	175

8.3.1	Хімічна модель і функціональна модель виробництва селітри.....	175
8.3.2	Аналіз технологічного процесу нейтралізації нітратної кислоти. Технологічна модель процесу.....	176
<b>РОЗДІЛ 9. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВИРОБНИЦТВА КАУСТИЧНОЇ СОДИ І ХЛОРУ.....</b>		181
9.1	<i>Теоретичні основи електролізу водних розчинів і розплавлених солей.....</i>	181
9.2	<i>Електроліз розчину NaCl.....</i>	183
9.2.1	Електроліз з твердим катодом і фільтрувальною діафрагмою.....	184
9.2.2	Електроліз розчину хлориду натрію з ртутним катодом..	186
<b>РОЗДІЛ 10. ЗАМКНУТІ ЦИКЛИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА .....</b>		191
10.1	<i>Організація гальванічної ділянки з компонуванням типовими спеціалізованими модулями .....</i>	191
10.2	<i>Графічні моделі замкнутої системи гальванічного виробництва (цинкування).....</i>	195
<b>ТЕРМІНОЛОГІЧНИЙ СЛОВНИК .....</b>		205
<b>ЛІТЕРАТУРА.....</b>		210

## ПЕРЕДМОВА

Концепції розвитку і реформування вищої освіти України в контексті Болонського процесу передбачають впровадження Європейської кредитно-трансферної системи (ЄКТС).

Впровадження ЄКТС вимагає урізноманітнення форм і змісту індивідуальної роботи студента, що може бути здійснено відповідним навчально-методичним забезпеченням дисциплін.

**Головною метою** навчальної дисципліни «Основні технологічні схеми базових неорганічних виробництв» для студентів за напрямками підготовки 151 «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології», 161 «Хімічні технології та інженерія», 133 «Галузеве машинобудування», 101 «Екологія», 192 «Будівництво та цивільна інженерія» є: вивчення теоретичних основ теплових, масообмінних, гідро і механічних процесів, принципу дії та будови основних видів апаратів з метою визначення їх математичного опису, що необхідно для вибору засобів і систем автоматизації устаткування.

**Студенти повинні знати:** фізичні та хімічні явища, що лежать в основі типових виробничих процесів; конструкції типових апаратів та реакторів і способів керування ними; загальні закономірності хімічної технології, що лежать в основі хіміко-технологічних процесів та хімічних виробництв.

**Студенти повинні вміти:** описувати принципові схеми основних технологічних процесів, обґрунтовувати і вибирати засоби керування ними, виконувати матеріальні і теплові розрахунки з метою визначення статичних і динамічних характеристик як об'єктів автоматизації, а також оволодіти навичками обробки експериментальних даних про технологічні процеси.

Автори висловлюють щиру вдячність Заблуді Михайлу Васильовичу, Голові Правління ПрАТ «РІВНЕАЗОТ», Коваленку Володимирі Григоровичу, головному інженеру ПрАТ «РІВНЕАЗОТ», Заблуді Галині Олексіївні, члену робочої групи експертів-хіміків з питань ВХР на ТЕС та АЕС при Мінпаливенерго України за конструктивні зауваження та рекомендації, що дозволили суттєво покращити якість навчального посібника.



## ВСТУП

Кожне підприємство (завод, фабрика тощо) є складною виробничою системою, яка призначена для виготовлення певного виду продукції. Отримання кожного виду продукції є результатом виробничого процесу.

**Виробничий процес** – сукупність дій, пов'язаних з прогнозуванням, науково-технічними і конструкторськими розробками, проектуванням, транспортуванням і зберіганням сировини, виготовленням проміжної (напівпродукції) та готової продукції, її випробуванням, пакуванням, обліком та зберіганням, ремонтом обладнання тощо. До складу виробничого процесу входить виготовлення проміжної та готової продукції. А це належить до технологічного процесу. Отже, технологічний процес є складовою частиною виробничого процесу.

Виробничі процеси в хімічній, нафтохімічній промисловості та споріднених для них галузях (металургія, виробництво будівельних матеріалів, легка, текстильна і харчова промисловості та деякі інші) характеризуються великим різноманіттям продукції, яку вони випускають, і, як правило, великою складністю. Загальною ознакою всіх вказаних процесів є те, що для перетворення вихідної сировини або напівпродукту в цільовий продукт необхідне порівняно велике число функціонально різних ступенів переробки.

**Технологічний процес** – послідовний набір операцій, в ході кожної з яких із сировини отримують проміжну або готову продукцію з певними властивостями. У ході цих операцій змінюються форма, розміри, властивості сировини. Внаслідок цих змін сировина перетворюється на напівпродукти або готову продукцію. Кожний технологічний процес складається з дрібних технологічних процесів або є частиною більш складного.

Технологічний процес має складну структуру. Його складовими є операції, кожен з яких інколи розглядають як окремий малий технологічний процес. Технологічні процеси постійно вдосконалюють. Це зумовлено тим, що продукцію, яку виробляють на підприємстві, періодично вдосконалюють. Крім того, наука, техніка та технологія пропонують нові, способи

обробки та переробки сировини, нове обладнання та інструменти.

**Технологічною операцією** називають закінчену частину технологічного процесу, яку виконують на одному місці праці (роботи) один або кілька працівників (робітників) над одним або кількома об'єктами, які одночасно обробляються.

**Об'єктами** можуть бути нафта, газ, кам'яне вугілля, руда, тобто сировина.

У системі апаратів хімічного виробництва переробляються потоки речовини та енергії, які називаються **компонентами хімічного виробництва**. До них належать: сировина, реагенти, допоміжні матеріали, енергія, вода, продукти, напівпродукти, відходи, обладнання.

**Сировина** – це вихідні (початкові) речовини переважно природного походження, що переробляються у цільові продукти.

**Реагенти** – це хімічні речовини високої чистоти (кислоти, луги, солі, оксиди тощо), які необхідні для переробки сировини.

**Матеріали** – це речовини або вироби, які використовуються для переробки сировини у цільовий продукт, але у нього не переходять. До матеріалів належать каталізатори, розчинники, фільтрувальні матеріали, сорбенти тощо.

**Енергія** служить для здійснення різноманітних процесів хімічного виробництва. Можливе використання потоків енергії хімічних виробництв у вигляді вторинних енергетичних ресурсів.

**Вода** в хімічних виробництвах служить не тільки холодоагентом або теплоносієм, але й одним із видів сировини. Враховуючи значні обсяги споживання води у промислових процесах, її варто виділити як окремий компонент виробництва.

У хімічному виробництві розрізняють:

1) *Цільовий продукт* – це речовина або виріб, який має певні споживчі властивості, його одержання і є головною метою конкретного виробництва.

2) *Додатковий (супутній) продукт* утворюється одночасно із цільовим продуктом і не впливає на його вихід. Наприклад, під час електролізу розплаву магній хлориду

цільовим продуктом є металічний магній, а додатковим (супутнім) – хлор.

3) *Побічний продукт* також утворюється одночасно із цільовим, але при цьому вихід останнього зменшується. Наприклад, у виробництві метанолу із синтез-газу ( $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) його вихід зменшується внаслідок того, що частина вихідної сировини витрачається на перебіг паралельних реакцій з утворенням побічних продуктів – метану і формальдегіду.

4) *Напівпродукт* – це продукт однієї стадії багатостадійного хімічного виробництва, який обов'язково переробляється у продукт, тобто використовується як сировина для наступної стадії в цьому самому виробництві. Наприклад, у виробництві сульфатної кислоти напівпродуктами є  $\text{SO}_2$  і  $\text{SO}_3$ : сульфур(IV) оксид є продуктом окиснення сірки і він надалі перетворюється у сульфур(VI) оксид, останній – внаслідок взаємодії з водою утворює цільовий продукт – сульфатну кислоту.

5) *Відходи* – речовини і матеріали, які утворюються у виробництві і не використовуються за місцем утворення.

**Обладнання** призначається для здійснення всіх технологічних операцій із підготовки сировини до хімічної переробки, самої хімічної переробки і виділення та очищення цільового продукту. Обладнання поділяють на **головне** та **допоміжне**. У головному обладнанні здійснюють хімічні процеси, в яких утворюється цільовий продукт, тому їх називають реакторами. Допоміжне обладнання призначається для забезпечення функціонування головного обладнання в оптимальному технологічному режимі, а також транспортування матеріальних та енергетичних потоків. До нього, наприклад, належать теплообмінники, млини, фільтри, абсорбенти, розпилювачі, сепаратори, компресори, насоси, транспортери тощо.

**Скоротити витрати часу** на виконання складових операцій можна двома способами:

1) Зміна технології виготовлення продукції. Для цього необхідно вивчити властивості досліджуваного об'єкта і використати ті, які раніше не бралися до уваги або були

невідомі. Цей спосіб потребує грошових витрат на науково-дослідні роботи та впровадження отриманих результатів у виробництво. Крім того, він потребує зміни технологічного обладнання, але не обов'язково збільшиться кількість механізмів, їх маса, але зросте витрата енергії, і як наслідок, збільшиться вартість продукції. Економічний ефект, отриманий від впровадження у виробництво результатів науково-дослідних робіт, що спричинили зміну технології виготовлення продукції, має перевищувати або дорівнювати ефекту, отриманому при впровадженні механізації та автоматизації.

2) Запровадження механізації та автоматизації. Скоротити витрати часу на виконання усіх складових технологічної операції можна введенням додаткових механізмів, які прискорюють рух елементів обладнання, або заміною механізмів на потужніші. Ці заходи здебільшого ще й вивільняють або полегшують працю робітника, який бере участь у виконанні технологічного процесу.

## Розділ 1. ВИРОБНИЧІ І ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ ТА КОМПОНЕНТИ ХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

### 1.1. Класифікація типових процесів

У промисловості для багатьох технологічних виробництв використовують однотипні апарати, які працюють за однаковими фізичними і фізико-хімічними законами. Так, при виробництві багатьох солей такі процеси як розчинення, освітлення і фільтрування розчинів, кристалізація, відокремлення солей від маточника та їх сушіння здійснюють в аналогічних апаратах. Зріджені гази, складні суміші органічних речовин, водні розчини кислот розділяють у ректифікаційних колонах, які працюють за однаковими принципами. Повітря і азотоводневу суміш для синтезу  $\text{NH}_3$  стискають однотипними компресорами. Отже, в хімічній технології є ряд спільних процесів і апаратів, які називаються **типовими процесами і апаратами**. Деякі ж апарати використовують тільки в окремих, а іноді і в унікальних хімічних виробництвах.

До типових машин та апаратів належать насоси і компресори для стиснення і транспортування газів та рідин, фільтри, центрифуги і сепаратори для розділення суспензій та емульсій, апаратура для очищення газів, теплообмінники для нагрівання, охолодження і конденсації, випарні апарати, холодильні агрегати, абсорбери, ректифікаційні колони, адсорбери, дробарки тощо. До спеціальних апаратів відносять таке обладнання для електрохімічних і електротермічних процесів, а також для процесів охолодження до наднизьких температур (холодильні та кріоустановки).

Типові процеси за законами, що визначають швидкість перебігу реакцій, поділяють на 5 груп:

**1) Гідромеханічні процеси**, швидкість яких визначається законами гідродинаміки. До них належать транспортування рідин і газів, стиснення газів, розділення рідких та газоподібних неоднорідних систем в полі сил тяжіння (відстоювання), в полі відцентрових сил (центрифугування), а також під дією різниці

тисків під час руху речовин через пористий шар (фільтрування) та при перемішуванні рідин і газів.

**2) Теплові процеси**, що відбуваються зі швидкістю, яка визначається законами теплопередачі. Такими процесами є нагрівання, охолодження, випарювання, конденсація та зрідження газів. До теплових процесів можуть бути віднесені і процеси охолодження до більш низьких температур, ніж температура навколишнього середовища (процеси помірного та глибокого охолодження). Але внаслідок багатьох специфічних особливостей ці процеси виділені в окрему групу холодильних процесів. Швидкість теплових процесів в значній мірі залежить від гідродинамічних умов.

**3) Масообмінні або дифузійні процеси**, які ґрунтуються на законах масопередачі і характеризуються перенесенням одного або кількох компонентів вихідної суміші з однієї фази в іншу через поверхню поділу фаз. Найбільш повільною і тому лімітуючою стадією масообмінних процесів є молекулярна дифузія речовини, що розподіляється. До цієї групи процесів можна віднести абсорбцію, перегонку (ректифікацію), екстракцію з розчинів, розчинення і екстракцію з пористих твердих тіл, кристалізацію, адсорбцію і висушування.

Перебіг процесів масообміну пов'язаний з гідродинамічними умовами в фазах та на межі їх поділу. Як правило, масообмінні процеси супроводжуються перенесенням тепла.

**4) Механічні процеси**, які описуються законами механіки і застосовуються для підготовки вихідних матеріалів, а також для транспортування, класифікації та змішування твердих речовин.

**5) Хімічні або реакційні процеси**, що відбуваються зі швидкістю, яка визначається законами хімічної кінетики. Перебіг хімічних реакцій супроводжується перенесенням маси та енергії і, відповідно, швидкість хімічних реакцій залежить також від гідродинамічних умов.

**За способом організації і механізмом перебігу** основні процеси хімічної технології поділяють на:

**1) Періодичні процеси**, що проводяться в апаратах, в які через визначені проміжки часу завантажуються вхідні матеріали, а після переробки вивантажуються кінцеві продукти. Періодичні процеси характеризуються тим, що всі стадії реалізуються в одному апараті, а фізико-хімічні умови (концентрація реагуючих речовин, температура, тиск тощо) з часом змінюються. Отже, періодичні процеси характеризуються єдністю місця здійснення всіх стадій процесу і зміною з часом його хімічних і фізичних умов.

**2) Безперервні процеси**, що здійснюються в поточних апаратах. Надходження матеріалів та їх вивантаження здійснюється одночасно і безперервно. Ці процеси характеризуються тим, що всі стадії процесу відбуваються одночасно в різних зонах, а фізико-хімічні умови окремих стадій процесу залишаються незмінними.

Безперервні процеси порівняно з періодичними мають ряд істотних переваг:

- немає затрат часу на вивантаження і завантаження апаратів, на охолодження печей;
- автоматичне керування та механізація процесу;
- створення сталого технологічного режиму та більша стабільність якості вихідної продукції;
- висока компактність обладнання;
- повне використання теплоти реакції.

Все це створює кращі умови праці і сприяє підвищенню продуктивності праці та якості продукції, веде до зменшення об'єму апаратів, а також забезпечує зниження капітальних витрат.

**3) Часто на виробництві вдаються до комбінованих** – періодично-безперервних процесів. За таких процесів завантаження сировини і випуск продукції проводяться періодично, через певні проміжки часу, а всі стадії в цілому відбуваються безперервно.

**Залежно від зміни з часом** таких параметрів як швидкість, температура, концентрація процеси поділяють на такі, що встановилися (стаціонарні) і такі, що не встановилися (нестационарні або перехідні).

В стаціонарних процесах значення зазначених параметрів з часом не змінюється. В нестаціонарних процесах параметри є функцією не тільки положення кожної точки в просторі, а й в часі.

Періодичні процеси – нестаціонарні. В періодичних процесах кожна часточка знаходиться однаковий час в апараті, але параметри з часом змінюються. Для безперервних процесів зміни параметрів з часом повинні враховуватися тільки в період пуску обладнання. Однак цей період є короткочасним і в розрахунках ним нехтують. Безперервні процеси – стаціонарні.

В безперервних апаратах час перебування часточок може значно відрізнитись. За розподілом часу перебування і пов'язаних з ним факторів, які впливають на процес, розрізняють дві теоретичні моделі апаратів: ідеального витіснення й ідеального змішування. В апаратах ідеального витіснення всі часточки рухаються в певному напрямку і повністю витісняють часточки, які знаходяться попереду потоку. Час перебування їх в апараті ідеального витіснення є однаковим. В апаратах ідеального змішування часточки, що поступають, перемішуються з іншими часточками, що там знаходяться, тобто рівномірно розподіляються в об'ємі апарата. Час перебування часточок в апараті ідеального змішування – неоднаковий.

Реальні ж апарати є апаратами проміжного типу. В них час перебування часточок розподіляється більш рівномірно, ніж в апаратах ідеального змішування, але ніколи не вирівнюється, як в апаратах ідеального витіснення.

## 1.2. Технологічні показники

**Продуктивність виробництва або обладнання ( $\Pi$ )** – маса або кількість отриманого продукту або переробленої сировини за одиницю часу

$$\Pi = \frac{G}{t}, \quad (1)$$



де  $\Pi$  – продуктивність т/рік, кг/год;  $G$  – маса отриманого продукту, т, кг;  $t$  – час, год, рік.

Проектна продуктивність за рік називається потужністю (т/рік).

$$\text{Інтенсивність роботи } I_1 = \frac{\Pi}{V} \text{ або } I_2 = \frac{\Pi}{S}, \quad (2)$$

де  $S$  – площа поперечного перерізу апарата,  $\text{м}^2$ ;  $V$  – об'єм реактора,  $\text{м}^3$ .

**Ступінь перетворення ( $X_A$ )** – частка прореагованого вихідного реагенту

$$X_A = \frac{G_{A^0} - G_A}{N_{A^0}}, \quad (3)$$

де  $G_{A^0}$  – початкова маса реагенту;  $G_A$  – маса реагенту, який не вступив у хімічну реакцію.

**Вихід продукту** характеризує досконалість виробництва з погляду перетворення сировини в цільовому продукті. Вихід продукту – це відношення кількості (маси) реально отриманого продукту до максимально можливої (теоретичної) її кількості

$$X_R = \frac{G_R}{G_{R\max}}, \quad (4)$$

де  $G_R$  – маса реально отриманого продукту;  $G_{R\max}$  – маса продукту, яку можна отримати теоретично.

Якщо продукт утворюється внаслідок взаємодії двох чи менше реагентів, то вихід продукту можна визначити за будь-якою із речовин.

**Селективність або вибірковість ( $s$ )** – визначається як витрата реагенту для отримання цільового продукту у випадку перебігу паралельних реакцій, оскільки частина реагентів витрачаються на утворення побічних продуктів.

**Витратний коефіцієнт (В)** визначається як відношення маси витраченого реагенту (сировини), енергії чи матеріалів до маси отриманого продукту.

**Витратний коефіцієнт за сировиною** розраховують за рівнянням

$$B = \frac{G_A}{G_A \cdot X_A}, \quad (5)$$

де  $G_A$  – масова витрата сировини;  $X_A$  – ступінь перетворення реагенту.

Розрізняють теоретичні ( $B_t$ ) і практичні ( $B_{np}$ ) витратні коефіцієнти. Теоретичні витратні коефіцієнти визначають за стехіометричним рівнянням хімічної реакції одержання цільового продукту. Практичні витратні коефіцієнти переважно перевищують теоретичні, що може бути зумовлено неповним перетворенням сировини, утворенням побічних продуктів реакції і відходів виробництва, механічними втратами тощо. Тому практичний витратний коефіцієнт обчислюють з урахуванням перебігу побічних реакцій і виробничих втрат ( $G_{A,втр}$ ) на всіх стадіях процесу переробки сировини в цільовий продукт

$$B_{np} = \frac{G_A - G_{A,втр}}{G_A \cdot x_A}, \quad (6)$$

де ( $G_A - G_{A,втр}$ ) – практична масова витрата сировини.

До технологічних показників належить також **якість продукції**, яка характеризує склад та сукупність фізико-хімічних властивостей продукту. До них відносять і швидкість хімічного перетворення – зміну реагуючої речовини за одиницю часу. Коли розглядають швидкості реакцій, то розрізняють хіміко - технологічні процеси як гомогенні та гетерогенні.

### 1.3. Гомогенні та гетерогенні хіміко-технологічні процеси

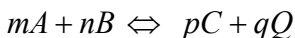
#### 1.3.1. Гомогенні хіміко-технологічні процеси

**Гомогенні хіміко-технологічні процеси (ХТП)** відбуваються в однорідному середовищі – (рідині, газоподібній суміші), в якому поверхня розділу між окремими її частинами або компонентами відсутня.

Швидкість гомогенних хімічних процесів прямо пропорційна добутку концентрацій, визначається кількістю реагенту **A**, що вступив у реакцію або продукту **R**, що утворився в результаті реакції в одиниці об'єму за одиницю часу – відповідно  $\nu_A$  та  $\nu_R$

$$\nu_A = -\frac{1}{V} \frac{dG_A}{dt}, \text{ або } \nu_R = \frac{1}{V} \frac{dG_R}{dt}. \quad (7)$$

Для хімічних процесів, які описуються загальним рівнянням реакції



швидкість прямої та зворотної реакцій відповідно дорівнюють:

$$\nu_{np} = k_{np} [A]^m [B]^n, \quad \nu_{зв} = k_{зв} [C]^p [Q]^q, \quad (8)$$

де  $k_{np}$ ,  $k_{зв}$  – константи швидкості прямої та зворотної реакцій;  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  – порядок реакції за речовинами **A**, **B**, **C**, **D** відповідно.

**Порядком хімічної реакції** називають суму показників степенів у рівнянні швидкості реакції. Розрізняють реакції нульового, першого, другого і третього порядку, але відомі також реакції дробового порядку.

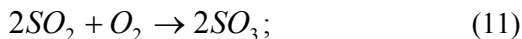
Для реальних процесів здебільшого показники степенів відрізняються і їх визначають експериментально.

Для технологічних розрахунків швидкість реакції, як правило, виражають через ступінь перетворення

$$\nu = k(1 - x_n) \text{ для 1 порядку;} \quad (9)$$

$$\nu = k(1 - x_n)^2 \text{ для 2 порядку.} \quad (10)$$

На практиці часто використовують рівняння дробового порядку, в яких сума показників степенів у кінетичному рівнянні не дорівнює цілому числу; переважно такі реакції є нестабільними або каталітичними, окремі стадії яких лімітують швидкість усього процесу



$$\nu = k(C_{SO_2}^{0.8} \cdot C_0). \quad (12)$$

Загальний порядок реакції складає 1,8.

### 1.3.2. Гетерогенні хіміко-технологічні процеси

**Гетерогенні ХТП** відбуваються на поверхні поділу фаз або декількох фаз, наприклад, у системах газ-тверде тіло, рідина-тверде тіло, тверде тіло-тверде тіло, газ-рідина-тверде тіло тощо.

Це більш складні реакції, ніж гомогенні, і швидкість процесів визначається як швидкість дифузії в об'ємі 1 фази до поверхні поділу фаз із наступною дифузією в об'ємі іншого газу.

**Швидкість гетерогенних реакцій** значно нижча, ніж у гомогенних, визначається за формулою

$$\nu = kF\Delta C, \quad (13)$$

де  $k$  – коефіцієнт швидкості процесу (константа масопередачі);  $F$  – площа поверхні контакту фази,  $m^2$ ;  $\Delta C$  – рушійна сила процесу,  $кмоль/м^3$ .

За суттю цей вираз є рівнянням масопередачі. У ньому коефіцієнт швидкості процесу є складною величиною, яка враховує дифузійні та кінетичні явища, які існують у гетерогенному процесі. Величина, обернена до коефіцієнта швидкості –  $1/k$ , характеризує опір системи перебігу гетерогенного процесу

$$\frac{1}{k_D} = \frac{1}{k_{D_1}} + \frac{1}{k_{D_2}}, \quad (14)$$

де  $k_{D_1}$  – константа швидкості дифузії у передавальній фазі;  $1/k_{D_1}$  – дифузійний опір передавальної фази;  $k_{D_2}$  – константа швидкості дифузії у приймальної фазі;  $1/k_{D_2}$  – дифузійний опір приймальної фази.

Отже, швидкість гетерогенного ХТП описується таким загальним рівнянням:

$$v = \frac{F \Delta C}{\frac{1}{k_{D_1}} + \frac{1}{k_p} + \frac{1}{k_{D_2}}}. \quad (15)$$

Якщо найповільнішими є дифузійні процеси, – то процес лімітується дифузійними явищами; тому кажуть, що процес відбувається у дифузійній зоні. У випадку, коли найповільнішою стадією є хімічна взаємодія, процес відбувається у кінетичній зоні, бо залежить від кінетичних чинників.

### **1.3.3. Способи збільшення швидкості або інтенсифікація гомогенних процесів**

Найбільш ефективними способами інтенсифікації є:

1. Швидкість реакції, як правило, збільшується із підвищенням температури.

2. Швидкість реакції збільшується, коли збільшується концентрація одного із реагентів. Для газофазних процесів збільшення концентрації досягається підвищенням тиску, якщо процес відбувається із зменшенням загального числа моль утворених газоподібних (пароподібних) речовин.

3. Наявність каталізатора, який інтенсифікує процес проходження реакції (позитивний каталіз).

#### **1.3.4. Способи інтенсифікації гетерогенних процесів**

Коли лімітуючою стадією є хімічні перетворення, найбільш ефективним способом інтенсифікації є збільшення температури процесу. Якщо процес лімітується стадією зовнішньої дифузії, то для його прискорення треба підвищити швидкість руху передавальної фази, наприклад, збільшити швидкість перемішування. Якщо процес лімітується стадією внутрішньої дифузії, один із способів – подрібнення частинок твердої фази.

#### **Контрольні запитання**

1. Що включає в себе технологічний процес хімічного виробництва?
2. Що являє собою виробничий процес хімічного виробництва?
3. Які складові включає в себе технологічний процес хімічного виробництва?
4. Які види продуктів розрізняють у хімічному виробництві?
5. Основні процеси за законами, що визначають швидкість їх перебігу, поділяють на 5 груп, вказати їх.
6. Якими двома способами можна скоротити витрати часу на виконання складових операцій?
7. Як поділяють основні процеси хімічної технології за способом організації і механізмом перебігу?
8. Які основні технологічні показники хімічного виробництва?
9. Як визначається швидкість хімічної реакції?
10. Які є способи збільшення швидкості хімічної реакції?

### **Завдання для самоконтролю**

1. Швидкість гідромеханічних процесів визначається законами:
  - а) гідродинаміки;
  - б) гідравліки;
  - в) гідродинаміки і гідравліки;
  - г) механіки;
  - д) електромеханіки.
2. Ознакою хімічних процесів є:
  - а) перетворення будови речовин;
  - б) фазові перетворення;
  - в) дисперсні перетворення;
  - г) фізичні перетворення;
  - д) всі відповіді правильні.
3. Матеріальний баланс процесу складається:
  - а) на підставі закону збереження маси речовини;
  - б) на основі теплового балансу;
  - в) на підставі рівняння сумарної реакції з врахуванням побічних процесів, на основі закону збереження маси речовин;
  - г) на підставі рівняння реакції;
  - д) на підставі теорії відносності Ейнштейна.
4. Технологія – це наука, яка вивчає:
  - а) способи та процеси переробки продуктів природи;
  - б) способи та процеси переробки сировини, виробництво продуктів споживання та засобів виробництва;
  - в) способи виробництва продуктів споживання та засобів виробництва;
  - г) процеси переробки продуктів споживання;
  - д) способи переробки продуктів природи.
5. Механічні процеси застосовуються для:
  - а) транспортування;
  - б) класифікації та змішування твердих речовин;
  - в) підготовки вихідних матеріалів, транспортування, класифікації та змішування твердих речовин;
  - г) підготовки вихідних матеріалів;
  - д) хімічних перетворень вихідних матеріалів.

## **Розділ 2. ВИРОБНИЧІ ПРОЦЕСИ ЯК ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНА СИСТЕМА**

### **2.1. Визначення поняття хіміко-технологічної системи**

Виробничі процеси в хімічній, нафтохімічній промисловості та споріднених для них галузях (металургія, виробництво будівельних матеріалів, легка, текстильна та харчова промисловості та деякі інші) характеризуються великим різноманіттям продукції, яку вони випускають, і, як правило, великою складністю. Загальна ознака всіх вказаних процесів в тому, що для перетворення вихідної сировини або напівпродукту в цільовий продукт необхідно порівняно велике число функціонально різних ступенів переробки.

Для цілеспрямованого протікання цих процесів в окремих ступенях необхідні різні види енергії, допоміжні матеріали та інформації. Процеси хімічної технології відрізняються великим асортиментом продуктів, які можна отримати із однієї сировини багатьма способами, якими може бути отриманий один і той же продукт та динамікою оновлення як асортименту, так і технологічних процесів.

Умови протікання окремих стадій можуть бути досить різноманітними: від високих температур (декілька тисяч градусів) у випадках плазмохімічного виробництва карбіду кальцію до низьких температур при криогенному розділенні повітря; і від високих тисків у виробництві амоніаку та метанолу до низьких – в процесах вакуумної перегонки.

### **2.2. Суть системного підходу. Структура та опис хіміко-технологічної системи**

Виробничі процеси хімічної технології, як правило, досить сильно взаємозв'язані як між собою, так і з іншими галузями народного господарства. Ці зв'язки обумовлені сировинною базою, продуктами виробництва, різними видами енергії, транспортними комунікаціями, інформацією.



Незважаючи на великі якісні та кількісні технологічні процеси, їх різні масштаби, різні продукти, умови проведення і так далі, всі вони мають загальні властивості, а саме: є структурно складними і складаються із окремих частин, переробляють речовину, енергію, інформацію і, крім цього, пов'язані з іншими сусідніми виробництвами.

Користуючись термінологією загальної теорії систем, такі технологічні комплекси можна назвати складними системами; в нашому випадку – **хіміко-технологічними системами (ХТС)**.

Під **ХТС** повинні розуміти сукупність фізико-хімічних процесів та засобів для їх проведення з метою виробництва продукції заданої якості і в необхідній кількості.

ХТС складається із елементів, із окремих частин, в яких проходять технологічні операції, які необхідні для досягнення мети, поставленої перед ХТС в цілому.

Поняття «**система**» і «**елемент**» – відносні. Одна система може бути елементом іншої системи більшого масштабу, а елемент системи може бути розділеним на складові частини, тобто він також є системою, але нижчого рівня. Тому необхідно ввести поняття ієрархії ХТС.

Під **ієрархією ХТС** потрібно розуміти її багатоцільову структуру щодо функціонування та організації. З врахуванням агрегації підсистем доцільно ввести наступні рівні ієрархії, представлені у табл. 2.1.

Як правило, типові процеси (елементарні), тобто гідромеханічні, теплові, масообмінні, хімічні, біологічні та інші розглядаються як елементарний (нижчий) рівень ієрархії, що не підлягає подальшому розкладу при конкретному розгляді системи.

**ХТС характеризується структурою (топологією)**, тобто складом елементів і їх взаємозв'язками. Відмінною рисою сучасних ХТС є велика кількість внутрішніх зв'язків, в тому числі і для зворотних (рециклічних), які зумовлені необхідністю більш повного використання сировини, вторинних ресурсів та бажанням до конструювання більш гнучких ХТС.

ХТС – це відкриті системи, які зв’язані із зовнішнім середовищем так званими входами та виходами системи для обміну сировиною, продуктами, енергією та інформацією.

Таблиця 2.1

Ієрархія підсистем з врахуванням агрегації

№	Рівень ієрархії ХТС	Типовий приклад
1	2	3
1	Галузь або хімічний комбінат	Сукупність заводів нафтопереробки даного району (об’єднання), поєднаних сировиною (напівпродуктами), продуктами
2	Технологічна лінія	Сукупність заводів, які пов’язані спільною виробничою лінією: АВТ – атмосферо-вакуумна трубчатка; піроліз бензину для отримання етилену; полімеризація етилену; переробка поліетилену в готові вироби.
3	Хімічний завод	Сукупність цехів, об’єднаних загальною сировиною (або напівпродуктами) разом з допоміжними службами.
4	Цех	Сукупність відділень, які працюють на випуск заданої продукції. Цех синтезу амоніаку.
5	Типовий процес (елемент системи)	Ректифікаційна колона, теплообмінник, реактор.

### 2.3. Класифікація хіміко-технологічних систем

Внаслідок великої різноманітності конкретних ХТС на рівні «цех» їх класифікують за такими, наприклад, ознаками як:

- характеристика продуктів, які випускаються;

– тип структури; вид функціонування; область значень змінних станів (температура, тиск).

Надалі розглянемо найбільш важливі аспекти класифікації ХТС.

**ХТС класифікують за типом функціонування і структури.** За типом функціонування розрізняють:

**1) ХТС для виробництва одного продукту:**

- безперервнопрацюючі ХТС;
- безперервноциклічні ХТС;
- безперервноперіодичні ХТС.

**2) ХТС для виробництва декількох продуктів:**

- ХТС багатоцільового виробництва (гнучка ХТС – ГХТС);
- ХТС багатоасортиментного виробництва (сумішена).

За **структурою** ХТС класифікують як:

- ХТС з послідовним з'єднанням елементів;
- ХТС з паралельним з'єднанням елементів;
- ХТС з байпасуванням;
- ХТС із зворотнім (рециклічним) технологічним зв'язком.

### **2.3.1. Класифікація за типом функціонування**

#### **2.3.1.1. ХТС для виробництва одного продукту**

**1) Безперервнопрацюючі ХТС.** Такі системи характеризуються стаціонарністю головних змінних станів та виходів в часі. З часом не змінюється і структура ХТС такого типу. Прикладами таких ХТС служать технологічні схеми виробництва метанолу, амоніаку, сульфатної кислоти та будь-які технологічні схеми.

**2) Безперервноциклічні ХТС.** Входи та виходи таких ХТС постійні в часі, а також постійні структури систем в цілому. Циклічно змінюються в часі лиш змінні в деяких підсистемах і структура самих цих підсистем. Типовим прикладом таких систем служить установка для адсорбції з паралельним ввімкненням в роботу трьох адсорберів. В такій системі перший адсорбер, наприклад, знаходиться в основному

режимі – адсорбує продукт із сировини; в цей же час, наприклад, другий адсорбер працює в стані десорбції корисного продукту, який сорбований із сировини. В цей же період часу третій адсорбер працює в режимі регенерації адсорбенту.

Входи, виходи та структура таких ХТС змінні в часі (так як вони складаються як з безперервного, так і з періодично працюючих елементів). Прикладом такої системи є полімеризація вінілхлориду в суспензії. В такому випадку реактори полімеризації працюють періодично, а вузли демономеризації та осушки вінілхлориду – безперервно.

### **2.3.1.2. ХТС для виробництва кількох продуктів**

**1) ХТС багатоцільового виробництва.** В основному, такі системи використовують для виробництва малотоннажної хімії (виробництво клеїв, органічних барвників, фармацевтичних препаратів). Зазвичай такі системи працюють періодично, їх структура встановлюється відповідно до технологічного регламенту на виробництво заданого продукту. Після виконання виробничої програми з виробництва вказаного продукту (наприклад, барвника яскраво-червоного КХ) відповідно формулюють нову виробничу програму і виробляють, наприклад, барвник активний яскраво-оранжевий.

Таким чином, згідно з виробничою програмою і необхідними для її виконання апаратами кожний раз заново формується необхідна нова структура системи. Залежно від умов в даній комбінації апаратів можливо отримати один або декілька продуктів одночасно.

**2) ХТС багатоасортиментного виробництва** об'єднує, як правило, сукупність окремих виробництв. До складу ХТС включені не тільки загальні для всіх виробництв елементи, але і елементи, які працюють тільки при виробництві окремих продуктів (послідовність їх включення в систему задана). В такій системі окремі продукти синтезуються в часовій послідовності і часто виготовляються декілька партій продукту підряд. ХТС багатоасортиментного виробництва використовуються для виробництва барвників та органічних напівпродуктів.

### 2.3.2. Класифікація ХТС за структурою

Конкретні ХТС відрізняються великою складністю та різноманітністю структур, але всі конкретні структури можуть бути зведені в єдиний блок за допомогою декомпозиції або агрегації.

#### 1) Послідовне з'єднання елементів.

$(E = EL_1 + EL_2 + EL_n)$  – основний прийом в хімічній технології, так як це з'єднання відповідає багатоступінчатому принципу переробки сировини в якісно різних елементах. Послідовне включення в роботу однотипних реакторів, теплообмінників, тарілок ректифікаційної колони, ступенів компресора – важливий принцип для підвищення виходу цільового продукту, ступенів перетворення сировини в готовий продукт, збільшення коефіцієнту корисної дії (ККД) і взагалі знижує незворотні втрати в ході технологічного процесу.

2) **Паралельне з'єднання елементів.** Різноманітні принципи, наприклад, окрема підготовка сировини для проведення хімічного процесу, заходів щодо підвищення надійності роботи системи в цілому або продуктивність установки призводять до необхідності паралельного з'єднання підсистем та елементів і, залежно від процесу та спеціальних вимог до нього, паралельне з'єднання апаратів може бути на початку, в середині або в кінці системи. Іноді використовують декілька паралельних способів. Паралельне з'єднання елементів використовують для підвищення гнучкості системи.

3) **Байпасування.** Структуру з байпасами широко використовують не тільки для підвищення гнучкості ХТС, але і в системах переробки з наступним зміщенням, де для забезпечення заданого складу та якості продукції необхідно переробити (очистити, розділити) не весь потік, а лише його частину. Потoki змішуються в такому співвідношенні, щоб отримати продукт заданої якості.

4) **Зворотний (рециклічний) технологічний зв'язок.** Сучасна ХТС характеризується великим числом зворотних (рециркуляційних) потоків. Це обумовлює бажання більш повніше використовувати сировину методом рециркуляції

неперетвореної його частини; теплоти або холоду технологічних потоків в системі для обігріву або охолодження гарячих потоків, тобто для реалізації безвідпадкових енергозамкнених ХТС. Окрім цього, рециркуляцію використовують як один із методів підвищення швидкості процесу. Наприклад, при синтезі амоніаку для підтримання високої швидкості реакції процес проводять тільки до 20-го ступеня перетворення, відокремлюють продукт від реакційної маси і повертають її в цикл на змішування із свіжою азот-водневою сумішшю. Невелика частина циркулюючого газу виводиться із циклу для підтримання допустимої кількості інертів. Рециркуляцію використовують для зниження швидкості процесу до певного рівня.

### **Завдання для самоконтролю**

1. Визначення поняття ХТС.
2. З яких елементів складається ХТС?
3. Як класифікують ХТС за типом функціонування?
4. Як класифікують ХТС за типом структури?
5. Вкажіть рівні ієрархії ХТС з врахуванням агрегації підсистем.
6. За якими ознаками класифікують ХТС на рівні «цех»?
7. Охарактеризуйте безперервнопрацюючу ХТС.
8. Охарактеризуйте безперервноциклічні ХТС.
9. Охарактеризуйте ХТС багатоцільового виробництва.
10. Охарактеризуйте ХТС багатоасортиментного виробництва.

### **Завдання для самоконтролю**

1. Відмінною рисою сучасних ХТС є:
  - а) велика кількість внутрішніх зв'язків;
  - б) велика кількість зовнішніх зв'язків;
  - в) різноманітна характеристика продуктів;
  - г) відсутність ієрархії і топології;
  - д) відсутність внутрішніх зв'язків.
2. ХТС за типом функціонування поділяють на:
  - а) ХТС для виробництва одного і декількох продуктів;

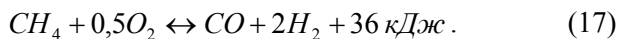
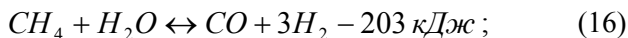
- б) ХТС з послідовним з'єднанням елементів;
  - в) ХТС з паралельним з'єднанням елементів;
  - г) з байпасуванням;
  - д) із зворотнім (рециклічним) технологічним зв'язком.
3. Прикладом ХТС за ієрархією «Галузь або хіткомбінат» є:
- а) сукупність заводів нафтопереробки даного району (об'єднання), поєднаних сировиною (напівпродуктами), продуктами;
  - б) сукупність заводів, які пов'язані спільною виробничою лінією;
  - в) сукупність цехів, об'єднаних загальною сировиною (або напівпродуктами) разом з допоміжними службами;
  - г) сукупність відділень, які працюють на випуск заданої продукції;
  - д) ректифікаційна колона, теплообмінник, реактор.
4. Прикладом ХТС за ієрархією «Технологічна лінія» є:
- а) сукупність заводів нафтопереробки даного району (об'єднання), поєднаних сировиною (напівпродуктами), продуктами;
  - б) сукупність заводів, які пов'язані спільною виробничою лінією;
  - в) сукупність цехів, об'єднаних загальною сировиною (або напівпродуктами) разом з допоміжними службами;
  - г) сукупність відділень, які працюють на випуск заданої продукції;
  - д) ректифікаційна колона, теплообмінник, реактор.
5. Прикладом ХТС за ієрархією «Цех» є:
- а) сукупність заводів нафтопереробки даного району (об'єднання), поєднаних сировиною (напівпродуктами), продуктами;
  - б) сукупність заводів, які пов'язані спільною виробничою лінією;
  - в) сукупність цехів, об'єднаних загальною сировиною (або напівпродуктами) разом з допоміжними службами;
  - г) сукупність відділень, які працюють на випуск заданої продукції;
  - д) ректифікаційна колона, теплообмінник, реактор.

### Розділ 3. ОТРИМАННЯ ВОДНЮ, КИСНЮ, АЗОТУ, ОКСИДІВ КАРБОНУ ДЛЯ ПОДАЛЬШОГО ВИКОРИСТАННЯ В ПРОМИСЛОВОСТІ

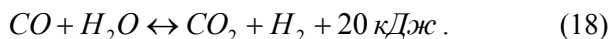
#### 3.1. Отримання водню із метану способом конверсії

##### 3.1.1. Фізико-хімічна модель отримання водню із метану

Процес отримання водню полягає в отриманні водню з метану за допомогою водяної пари і кисню. Цей процес, який отримав назву “конверсія метану», описується наступними реакціями:



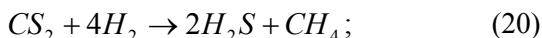
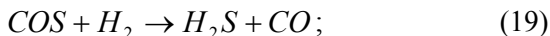
Отриманий карбон(II) оксид далі конвертується у водень за реакцією



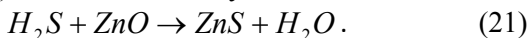
Оскільки реакція (16) оборотна і протікає з поглинанням теплоти, для зміщення рівноваги конверсія метану проводиться при високій температурі – 1400° С (високотемпературна конверсія). За наявності каталізатора (каталітична конверсія) процес проходить при температурі 800-900° С. Каталізатором є металічний нікель, нанесений на алюміній або магній оксид.

Нікелевий каталізатор чутливий до домішок, наприклад, до сполук сульфуру. Тому необхідним є *очищення від сполук сульфуру*, яке здійснюється у дві стадії:

– каталітичне гідрування сполук сульфуру на алюмінієво-кобальто-молібденовому або алюмінієво-нікель-молібденовому каталізаторі при 350-400° С і тиску 3 МПа. При цьому утворюється  $H_2S$



– хемосорбційне поглинання сірководню спеціальними поглиначами (ГІАП-10), які містять цинку оксид





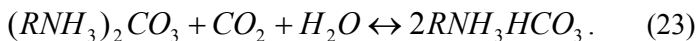
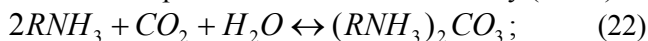
При підвищеному вмісті сполук сульфуру у вихідних газах застосовують додаткове адсорбційне очищення з використанням синтетичних цеолітів.

Після каталітичної конверсії проводиться очищення отриманого водню спочатку від СО і потім від СО<sub>2</sub>, яке здійснюють різними способами:

- адсорбцією;
- абсорбцією;
- конденсацією глибоким охолодженням;
- каталітичним гідруванням.

Очищення від СО здійснюється промиванням газу рідким азотом. При промивці одночасно з СО рідкий азот конденсується і розчиняє метан, аргон, кисень, а СО<sub>2</sub> залишається. Після такого очищення вміст СО в газі не перевищує 0,002%.

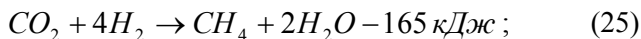
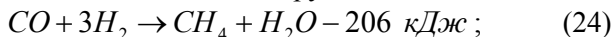
Очищення від більшої кількості СО<sub>2</sub> здійснюється методом його поглинання розчинами моноетаноламіну (МЕА)

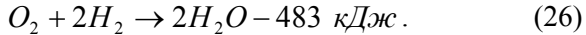


Використовують 20%-вий розчин МЕА. При атмосферному тиску ступінь карбонізації (поглинання СО<sub>2</sub> моноетаноламіном) МЕА не перевищує 50%, а під тиском 2,5-3 МПа зростає до 75%. Відпрацьований розчин направляється на регенерацію, яка проводиться нагріванням. При цьому розчинність газу в рідині зменшується, і СО<sub>2</sub> видаляється (він може використовуватись, наприклад, у виробництві карбаміду), а МЕА повертається у виробництво. Вміст СО<sub>2</sub> після очищення не перевищує 0,1% (100 ppm). Наступне тонке очищення газу здійснюється метануванням карбон(IV) оксиду. Після цього газ поступає на очищення від СО.

Подальше тонке очищення газу від СО<sub>2</sub> і СО здійснюється метануванням (вміст СО + СО<sub>2</sub> ≤ 20 ppm).

Метанування – це каталітичне гідрування СО і СО<sub>2</sub>





Процес гідрування здійснюється при  $300^\circ \text{C}$  і тиску 2,8 МПа на відновленому таблетованому нікель-алюмінієвому каталізаторі.

### 3.1.2. Конверсія метану

В природних газах міститься до 98% метану. Процес переробки їх на водень полягає в отриманні водню з метану із використанням пари та кисню.

На рис. 1 зображена схема переробки природного газу.

Природний газ, попередньо очищений від сульфідних домішок, змішується в парогазозмішувачі 1 з водяною парою.

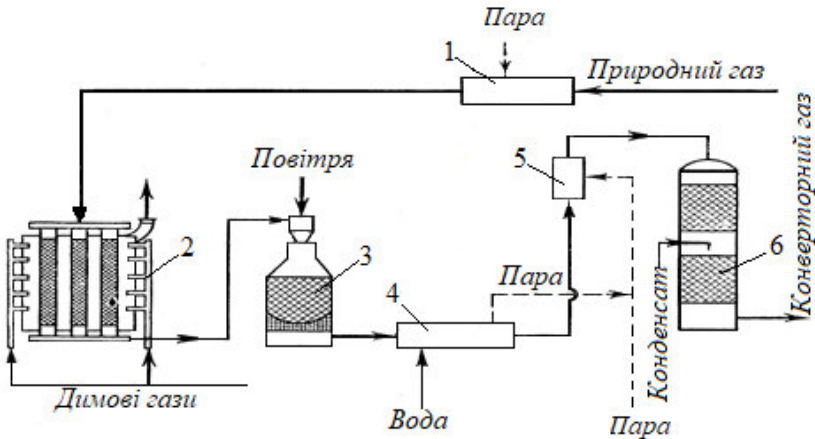


Рис. 1. Схема каталітичної конверсії метану:

- 1 – парогазозмішувач; 2 – трубчастий контактний апарат (трубчастий конвертор метану); 3 – контактний апарат ємкісного типу (шахтний конвертор метану); 4 – котел-утилізатор; 5 – парогазозмішувач; 6 – поличковий контактний апарат (конвертор карбон(IV) оксиду)

Отримана парогазова суміш (співвідношення пара: газ дорівнює (3,6-4,1):1) направляється в трубчастий контактний апарат 2 – першу ступінь конверсії метану. В конверторі при температурі до  $785^\circ \text{C}$  конвертується близько 70% метану. З трубчастого контактного апарата газ подається в контактний

апарат ємкісного типу 3 – друга ступінь конверсії метану. В цей конвертор вводиться повітря, необхідне для здійснення екзотермічної реакції. Температура в конверторі підтримується на рівні приблизно  $990^{\circ}\text{C}$ . Повітря в конвертор другого ступеня подають в такій кількості, щоб після того, як кисень, що міститься в ньому, вступить в реакцію з метаном, співвідношення азоту і водню в суміші було 1:3 (таке співвідношення необхідне для синтезу амоніаку).

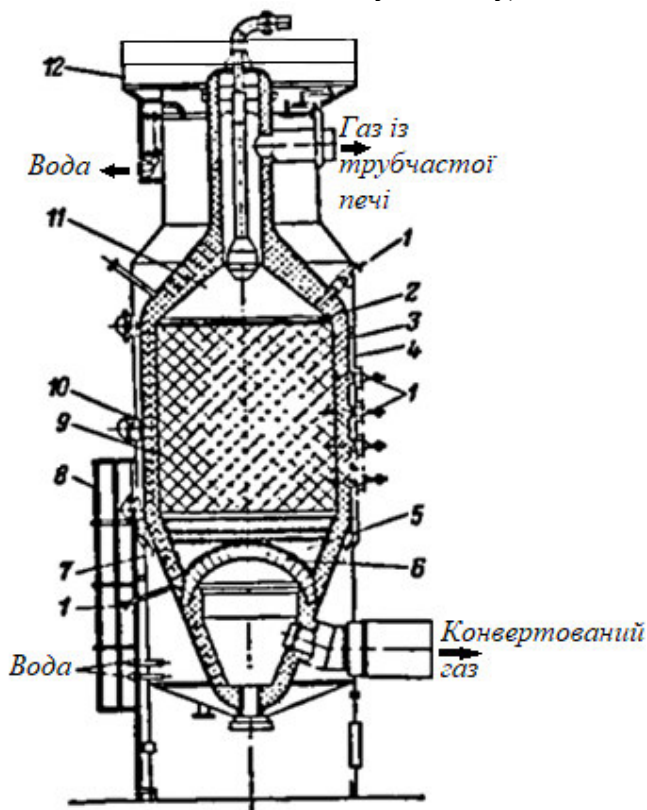


Рис. 2. Конвертор метану II ступеня:

- 1 – термопари; 2 – захисний шар; 3 – корпус; 4 – водяна сорочка;
- 5 – шари з глинозему; 6 – зведення; 7 – опора; 8 – драбина;
- 9 – каталізатор; 10 – футеровка; 11 – змішувальна камера;
- 12 – верхня клітка для обслуговування

Гарячий газ із конвертора другого ступеня надходить в котел-утилізатор 4, де теплота використовується для перетворення води в пару. Із котла-утилізатора газ направляється в парогазозмішувач 5, куди подається водяна пара, необхідна для конверсії вуглецю за реакцією (3), і звідти – в конвертор оксиду вуглецю 6. В конвертор 6 для зниження температури при проведенні зворотної екзотермічної реакції вводять конденсат. Потім газ охолоджується і подається на очистку.

### **3.1.3. Автоматизація процесу конверсії метану**

#### **3.1.3.1. Автоматизація конвертора метану другого ступеня у виробництві технологічного газу для синтезу амоніаку**

Управління агрегатом ведуть з центрального пункту управління (ЦПУ). Для стабілізації процесу тиск основних потоків – природного газу, який поступає на конверсію, водяної пари, повітря і природного газу (або іншого горючого газу), який подається на спалювання, підтримується автоматично на заданому рівні.

Управління процесом ведуть за витратами природного газу (метану) на конверсію. Автоматично за допомогою регуляторів співвідношення встановлюють задані потоки пару, повітря, горючого газу.

Автоматично підтримується температура основних газових потоків: природного газу для очистки, парогазової суміші перед подачею в трубчасту піч і на виході з неї, пароповітряної суміші перед надходженням в конвертор метану другої ступені, димових газів в обох камерах печі, конвертованого газу перед конверторами СО першого і другого ступенів.

Крім того, ще є захисні блокування, які дозволяють безпечно зупинити агрегат, наприклад, при припиненні подачі природного газу, пари чи технологічного повітря.

### 3.1.3.2. Контроль і автоматизація процесу моноетаноламінової очистки конвертованого газу від $\text{CO}$ і $\text{CO}_2$ у виробництві технологічного газу для синтезу амоніаку

Проходить із центрального пункту управління. Запуск і установка агрегату очистки здійснюється дистанційно з ЦПУ. Найважливіші вузли регулювання показані на рис. 3.

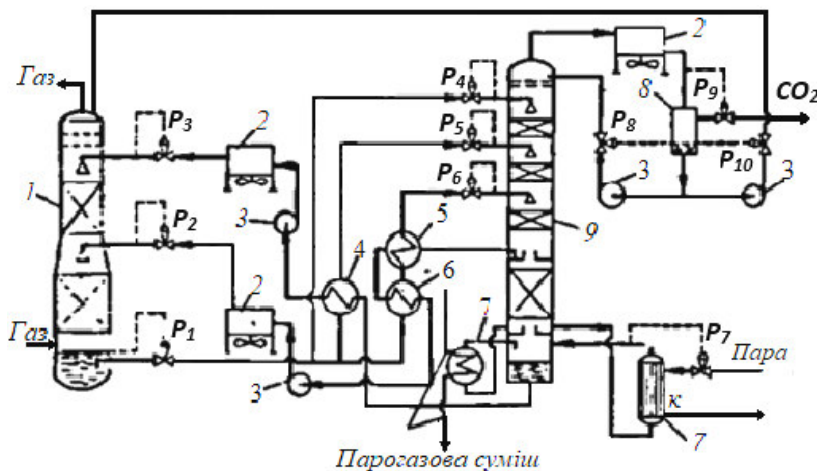


Рис. 3. Схема очистки з розділеними потоками:

- 1 – абсорбер; 2 – повітряні холодильники; 3 – насоси;
- 4, 6 – теплообмінники; 5 – випарник; 7 – кип'ятильник; 8 – віддільник конденсату; 9 – регенератор;  $P_1, P_8, P_{10}$  – регулятори рівня;
- $P_2, P_3, P_4, P_5, P_6$  – регулятори кількості;  $P_7$  – регулятор температури;
- $P_9$  – регулятор тиску

Для стабілізації режиму роботи установки регуляторами  $P_2$ – $P_6$  автоматично підтримують витрату грубо- і глибокорегеноерованих розчинів, які поступають в абсорбер, витрати всіх потоків розчинів, що направляються на регенерацію; регуляторами  $P_8$  і  $P_{10}$  – витрати конденсату в абсорбері і регенераторі; регулятором  $P_1$  – рівень рідини в абсорбері і регулятором  $P_7$  – температуру в регенераторі. Після зупинки насоса, що працює, передбачається ввімкнення резервного насоса, якщо резервний не включається, щоб

виключити попадання газу в насос, автоматично закривається клапан на лінії подачі розчину в абсорбер.

Тиск в регенераторі підтримується автоматично з допомогою регулятора, що встановлений на лінії виходу парогазової суміші з регенератора Р<sub>9</sub>; при зниженні рівня розчину в кубі регенератора автоматично включається лінія підживлення конденсатом циркулюючого розчину.

Ведеться контроль за температурою розчину і парогазової суміші після повітряних холодильників і дистанційно (із ЦПУ) регулюється робота вентиляторів, які є в цих апаратах.

Встановлені автоматичні газоаналізатори, що безперервно контролюють концентрацію карбон(IV) оксиду в газі, що виходить з нижньої і верхньої секцій абсорбера.

### **3.1.3.3. Контроль та автоматизація процесу очистки газу гарячими розчинами поташу у виробництві технологічного газу для синтезу амоніаку**

Очистка відбувається дистанційно на ЦПУ, регулятори Р<sub>1</sub>, Р<sub>2</sub>, Р<sub>8</sub> автоматично підтримують на заданому рівні витрати газу, що поступають в абсорбер та витрати глибоко- і груборегенерованих розчинів.

Рівень розчину в абсорбері підтримується постійним за допомогою регуляторів Р<sub>6</sub> і Р<sub>7</sub>. При аварійному зниженні цього рівня відсікач захищає турбіну від потрапляння в неї газу. Тиск в регенераторі стабілізується за допомогою регулятора Р<sub>3</sub>.

Температура в кубі підтримується регулятором Р<sub>5</sub> і подачею частини парогазової суміші, що обігривається, крім кип'ятильника. Температури розчинів і СО регулюються методом зміни числа вентиляторів, що працюють, і кута нахилу їх лопатей у повітряних холодильників. Регулятор Р<sub>4</sub> підтримує рівень рідини в бризковіддільнику 3 методом зміни продуктивності насоса 9.

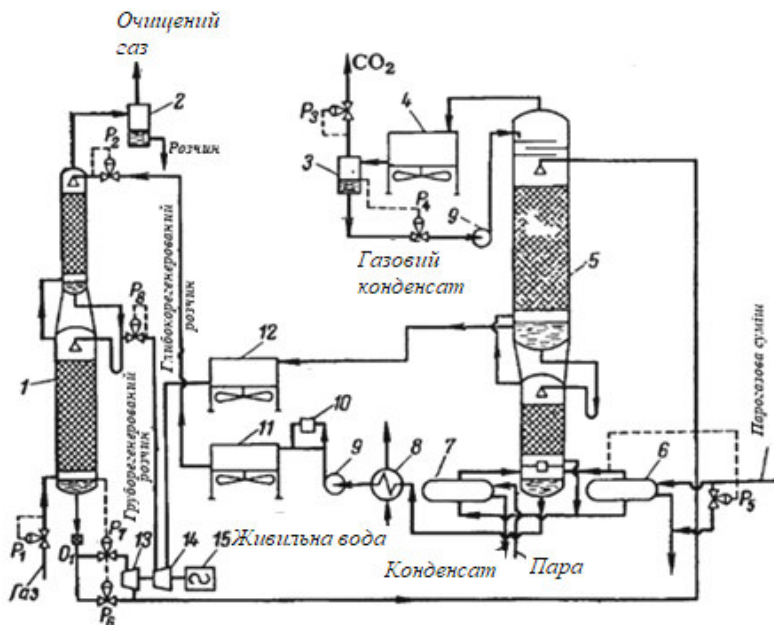


Рис. 4. Схема очистки газа горячим раствором поташу:

1 – абсорбер; 2, 3 – брызговіддільники; 4, 11, 12 – повітряні холодильники; 5 – регенератор; 6 – газовий кип'ятильник; 7 – паровий кип'ятильник; 8 – підігрівник води; 9, 14 – насоси; 10 – фільтр; 13 – турбіна; 15 – електродвигун;  $P_2, P_8$  – регулятори кількості;  $P_3$  – регулятор тиску;  $P_4, P_6, P_7$  – регулятори рівня;  $P_5$  – регулятор температури;  $O_1$  – відсікач

### 3.1.3.4. Контроль і автоматизація процесу метанування у виробництві технологічного газу для синтезу амоніаку

Установка метанування повністю автоматизована і керується із ЦПУ, температура газу, що поступає в метанатор, автоматично підтримується байпасуванням частини газу, крім теплообмінника. Температура очищеної азото-водневої суміші стабілізується на заданому рівні регулюванням роботи вентиляторів повітряного холодильника. В брызговіддільнику автоматично підтримується рівень рідини.

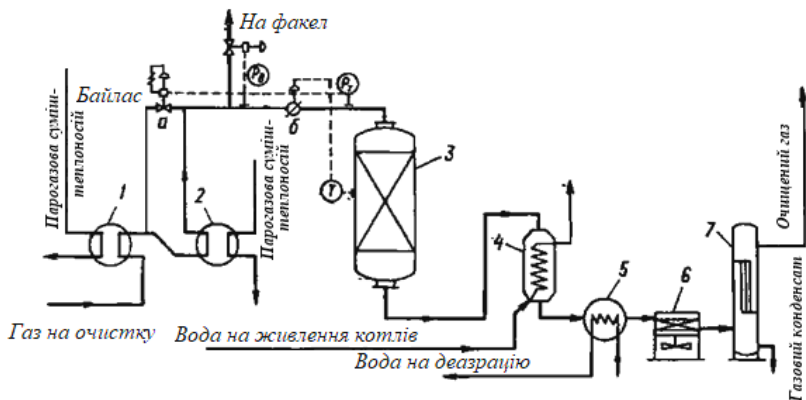


Рис. 5. Схема процесу метанування:

- 1, 2 – теплообмінники; 3 – реактор; 4, 5 – підігрівники води;  
6 – повітряний холодильник; 7 – брызговіддільник

Щоб запобігти перегріву каталізатора і пошкодження корпусу апарата 3, перед ним встановлюють відсікач, що перекриває подачу газу на метанування при досягненні максимально допустимої температури в метанаторі.

При підвищенні тиску перед метанатором вищедозволеного газ автоматично скидається на факел.

## 3.2. Розділення повітря із отриманням азоту і кисню

### 3.2.1. Фізико-хімічна модель отримання азоту із атмосферного повітря

В склад повітря входять наступні основні компоненти: азот, кисень, карбон(IV) оксид, аргон, водяна пара (див. табл. 3.1).

Кількість карбон(IV) оксиду в повітрі в районах розташування великих промислових підприємств може досягати 0,04% об'ємних. Крім перерахованих компонентів, повітря містить незначну кількість водню, інертних газів (гелій, неон, криптон, ксенон, радон), а також водяної пари. Вологість



повітря сильно змінюється залежно від пори року, стану погоди і географічних координат.

Таблиця 3.1

Основні компоненти атмосферного повітря

Склад	% об'ємні	% мас.
Азот	78,09	75,52
Кисень	20,95	23,15
Карбон(IV) оксид	0,03	0,05
Аргон	0,93	1,28

Для розділення повітря на азот і кисень високої чистоти використовується метод ректифікації рідкого повітря. Рідкий азот і кисень змішуються у будь-яких співвідношеннях і утворюють майже ідеальну суміш.

Таблиця 3.2

Деякі фізичні константи азоту і кисню

Фізичні константи	Азот	Кисень
Температура кипіння при нормальних умовах, К	77,35	90,19
Критична температура, К	126,1	154,4
Критичний тиск, МН/м <sup>2</sup>	3,51	5,2

З підвищенням тиску різниця в складі газової і рідкої фази зменшується. В критичній точці вона повністю зникає. Тому розділення повітря вигідніше проводити при низьких тисках.

Найбільша різниця концентрацій азоту в газовій і рідкій фазі спостерігається при вмісті його в рідині в межах 30-40 мол.%. Газоподібне повітря, яке містить 79,1% азоту, при 101,3 кПа і 81,5 К знаходиться в рівновазі з рідиною, в якій міститься 48,5% азоту. Такий склад будуть мати перші краплини, які утворюються при конденсації атмосферного повітря. Рідке повітря, в якому міститься 79,1% азоту, при 101,3 кПа і 78,5 К знаходиться в рівновазі з парами, які містять 92,7% азоту. Такий склад будуть мати перші порції газу, що виділяються при випаровуванні рідкого повітря.

Технологічний процес розділення повітря може бути

розділений на декілька основних стадій. До них відносяться:

- 1) очищення повітря від пилу і механічних домішок;
- 2) стиснення повітря в компресорах;
- 3) очищення стиснутого повітря від карбон(IV) оксиду;
- 4) осушення стиснутого повітря і очищення його від вуглеводнів;
- 5) зрідження і ректифікація повітря для розділення на кисень і азот та для видобування рідкісних газів – аргону, криптон-ксенону і неон-гелієвої суміші;
- 6) накопичення отриманого газоподібного кисню в газгольдері або рідкого кисню в цистерні-сховищі;
- 7) наповнення газоподібним стисненим киснем балонів, подача стисненого кисню споживачу по газопроводу або наповнення транспортних танків і цистерн рідким киснем із стаціонарних танків і цистерн;
- 8) очищення інертних газів від кисню і азоту з доведенням їх складу до вимог ДСТУ і наповнення балонів рідкими газами.

### **3.2.2. Технологічна модель розділення повітря**

#### **3.2.2.1. Установки високого тиску**

На рис. 6 показані принципові схеми установок високого тиску з дроселюванням (а) та з дроселюванням і насосом для рідкого кисню (б). Холодопродуктивність таких установок складає  $\approx 20,92 \text{ кДж/м}^3$  повітря, яке переробляється (при  $0^\circ \text{C}$  і  $101,3 \text{ кПа}$ ).

Рівняння теплового балансу установки має наступний вигляд

$$\Delta i_{\text{еф.}} = A \cdot C_p \cdot \Delta t_A + K \cdot C_p \cdot \Delta t_K + \Phi \cdot C_p \cdot \Delta t_\Phi + q_{\text{із}}, \quad (27)$$

де  $\Delta i_{\text{еф.}}$  – ефект дроселювання повітря,  $\text{кДж/м}^3$  переробленого повітря;  $C_p$  – теплоємність суміші азоту, кисню і аргонної фракції за нормальних умов,  $C_p = 1,305 \text{ кДж/(м}^3 \cdot \text{K)}$ ;  $\Delta t$  – недорекуперація азоту, кисню і аргонної фракції, як правило,  $8 \text{ K}$ ;  $q_{\text{із}}$  – втрати холоду через ізоляцію, зазвичай  $q_{\text{із}} = 10,45 \text{ кДж/м}^3$ ;  $A$ ,  $K$  і  $\Phi$  – кількість (об'єм) азоту, кисню і аргонної фракції у повітрі,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ .

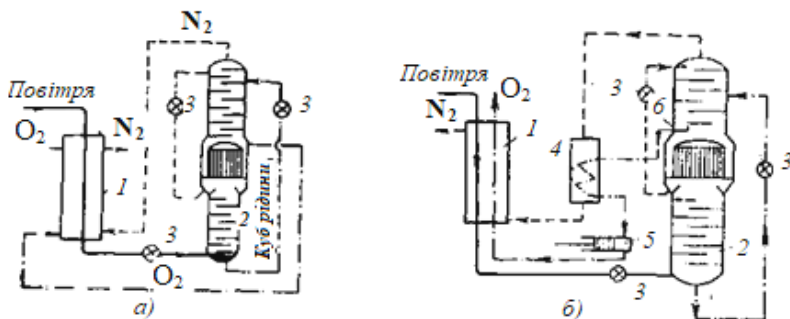


Рис. 6. Принципові схеми установок високого тиску:

а – з дроселюванням; б – з дроселюванням і насосом для рідкого кисню: 1 – теплообмінник; 2 – ректифікаційна колона; 3 – дросельні вентилі; 4 – переохолоджувач рідкого кисню; 5 – кисневий насос; 6 – збірник (кишення) для рідкого кисню

Принципові схеми установок високого тиску з дроселюванням приведені на рис. 6. Повітря стиснуте до тиску 5-7 МПа, очищене від вологи і оксиду карбону(IV), охолоджується в теплообміннику 1 завдяки холоду відкидних із апарату розділення газоподібного кисню і азоту, після чого дроселюється через дросельний вентиль 3, частково зріджується і надходить в куб нижньої колони двократної ректифікації 2. Кубова рідина, залежно від концентрації в ній кисню, подається на відповідну тарілку верхньої колони, проходячи дросельний вентиль. Рідкий азот з кишень конденсатора дроселюється та подається на зрошення верхньої тарілки верхньої колони. Відкидний газоподібний чистий азот надходить в теплообмінник 1, де віддає свій холод стиснутому компресором повітрю і подається в газгольдер, звідки направляється до споживача. Газоподібний кисень після теплообмінника 1 виходить із блоку розділення, надходить в газгольдер і потім накачується в балони компресором.

### 3.2.2.2. Установки високого тиску з насосом

В таких установках рідинний насос замінює компресор для стиснення одержаних продуктів до необхідного споживачам тиску і наповнення балонів отриманими газами (киснем, азотом,

аргоном).

Використання насоса робить установку більш компактною, спрощує її обслуговування, забезпечує отримання газів, які не містять вологи, і тому зникає потреба в додатковому їх осушенні. Принципова схема установки високого тиску з рідинним насосом показана на рис. 6, б. В рідинний насос відбирається рідкий кисень із збірника 6 (кишені), розташованого під нижньою тарілкою верхньої колони. Перед попаданням в насос кисень переохолоджується відкидним азотом, що попереджує можливість скипання рідкого кисню при всмоктуванні його в циліндр насоса.

Випаровування стиснутого кисню відбувається в основному теплообміннику 1 завдяки теплоті стиснутого повітря, яке надходить в установку. Робочий тиск в установках з насосом вищий, ніж в установках високого тиску, які працюють з кисневим компресором (де він становить від 5 до 7 МПа). Це викликано тим, що в установках з кисневим насосом до звичайних втрат холоду через ізоляцію і від недорекуперації в теплообміннику додаються ще втрати від роботи кисневого насоса. Із включенням в цикл кисневого насоса виникають наступні додаткові втрати холоду: недовикористання ефекту дроселювання повітря внаслідок відбору кисню під тиском (дросель-ефект кисню, який відводиться із апарата при надлишковому тиску до 16,5 МПа, входить в тепловий баланс із знаком, протилежним знаку дросель-ефекту повітря); виконання роботи для подолання тиску кисню в балоні або в кисневому трубопроводі, на що витрачається додаткова енергія циклу; компенсація притоку тепла, яке виділяється в насосі внаслідок тертя і того, яке надходить із навколишнього середовища (за рахунок теплопровідності частин насоса); втрати від витоку холодного кисню в атмосферу через сальник насоса.

Необхідне для покриття додаткових втрат збільшення холодопродуктивності циклу забезпечується підвищенням надлишкового тиску стиснення повітря до 11-12 МПа.

Рівняння теплового балансу циклу установки високого тиску з насосом має вигляд

$$\dot{Q}_{ef} = A \cdot C_p \cdot \Delta t_A + K \cdot C_p \cdot \Delta t_K + K(57,2 \cdot Lp_K + q_{nac} + \dot{Q}_{op}^K) + q_{iz}, \quad (28)$$

де  $\Delta t_A$  і  $\Delta t_K$  – недорекуперація азоту і кисню,  $\Delta t_A = \Delta t_K = 6K$ ;  $Lp_K = p_K v$  – робота на перекачування рідкого кисню,  $\text{Дж/м}^3$ ; 57,2 – тепловий еквівалент механічної роботи,  $\text{Дж/(кПа}\cdot\text{м)}$ ;  $p_K$  – середній тиск стиснення,  $p_K = 9800 \text{ кПа/м}^2$ ;  $v$  – питомий об'єм рідкого кисню при температурі 85 K;  $v = 1/1190 \text{ м}^3/\text{кг}$ ;  $q_{nac}$  – втрати холоду за рахунок теплоти тертя і теплового притоку,  $q_{nac} = 14,645 \text{ кДж/м}^3 \text{ O}_2$ ;  $\Delta i_{op}^K$  – дросель – ефект стиснутого кисню,  $\text{кДж/м}^3$ ;  $q_{iz}$  – втрати холоду через ізоляцію в навколишнє середовище,  $q_{iz} = 10,45 \text{ кДж/м}^3$ .

### 3.2.2.3. Установки середнього тиску

В цих установках використовується більш економічний холодильний цикл середнього тиску з розширенням повітря в поршневному детандері. Тому питома витрата енергії нижча, ніж в установках високого тиску. Для отримання стиснутого кисню використовується кисневий насос. Принципова схема установки середнього тиску з насосом показана на рис. 7.

Рівняння теплового балансу такої установки має вигляд

$$\Delta i_{ef} + B_{det} \Delta i_{det} = A \cdot C_p \cdot \Delta t_A + K \cdot C_p \cdot \Delta t_K + K \left( \frac{1}{427} \cdot L \cdot p_K + q_{nac} + \Delta i_{op}^K \right) + q_{iz}, \quad (29)$$

де  $B_{det}$  – кількість повітря, яке надходить в детандер,  $\text{м}^3/\text{м}^3$  переробленого повітря;  $\Delta i_{det}$  – холодопродуктивність детандера,  $\text{Дж/м}^3$ .

Інші позначення ті ж самі, що й у рівняннях (27) і (28). Із рівняння (29) визначають кількість повітря  $B_{det}$ , яке подається в детандер. Значення  $K$  і  $A$  беруть із матеріального балансу. Способом ряду попередніх розрахунків знаходять робочий тиск циклу.

Розглянемо установки двох тисків. Порівняно з установками малої і середньої потужності в установках великої продуктивності втрати холоду на  $1 \text{ м}^3$  повітря, яке переробляється, менші, тому в них можна стискати до високого тиску не все повітря, яке переробляється, а тільки його частину. Холодопродуктивність циклу, яка отримується при розширенні в турбодетандері цієї частини повітря, достатня для компенсації втрат холоду апарата розділення повітря. Питома витрата енергії на отримання кисню значно зменшується.

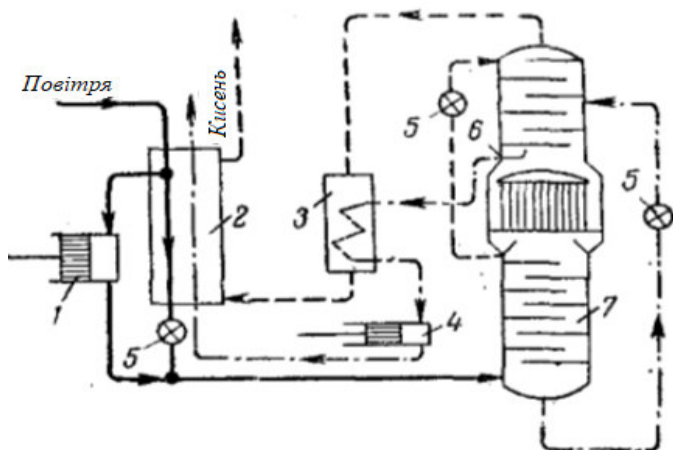


Рис. 7. Принципова схема установки середнього тиску з насосом:  
 1 – поршневий детандер; 2 – теплообмінник; 3 – переохолоджувач;  
 4 – рідинний насос; 5 – дросельний вентиль; 6 – відбір рідкого кисню;  
 7 – ректифікаційна колона

Принципова схема установки з двох тисків з холодильним циклом високого тиску і поршневим детандером показана на рис. 8.

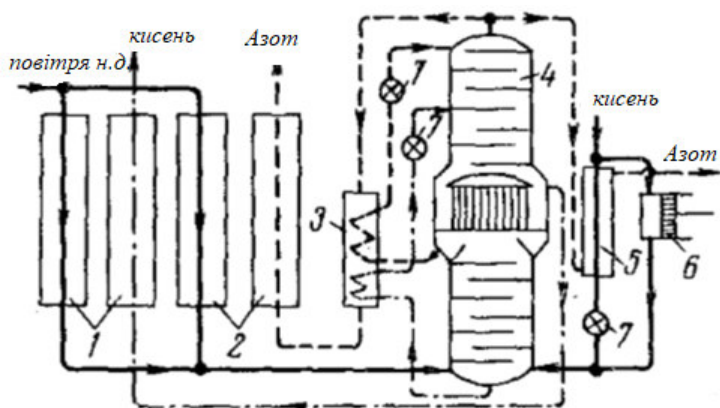


Рис. 8. Принципова схема установки двох тисків з холодильним циклом високого тиску і поршневим детандером:  
 1 – кисневі регенератори; 2 – азотні регенератори;  
 3 – переохолоджувач рідини; 4 – ректифікаційна колона;  
 5 – теплообмінник; 6 – поршневий детандер; 7 – вентилі

Рівняння теплового балансу такої установки має вигляд

$$B_{\text{вт}} \Delta i_{\text{еф}}^{\text{вт}} + B_{\text{нт}} \Delta i_{\text{еф}}^{\text{нт}} + B_{\text{дет}} \Delta i_{\text{дет}} = (A_p + K) \cdot C_p \cdot \Delta t_{\text{рег}} + A_m \cdot \Delta t_m + q_{\text{із}}, \quad (30)$$

де  $B_{\text{вт}}$  і  $B_{\text{нт}}$  – частина повітря високого і низького тисків,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $\Delta i_{\text{еф}}^{\text{вт}}$  і  $\Delta i_{\text{еф}}^{\text{нт}}$  – ефекти дроселювання повітря високого і низького тисків,  $\text{кДж}/\text{м}^3$ ;  $B_{\text{дет}}$  – частина детандерного повітря,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $\Delta i_{\text{дет}}$  – холодопродуктивність детандера,  $\text{кДж}/\text{м}^3$ ;  $A_p$  і  $A_m$  – кількість азоту, який проходить через регенератори і теплообмінник,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $K$  – кількість отриманого кисню,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $C_p$  – теплоємність азоту і кисню при  $300^\circ \text{C}$  і  $101,3 \text{ кПа}$ ,  $C_p = 1,3054 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{K})$ ;  $\Delta t_{\text{рег}}$  – недорекуперація в азотних і кисневих регенераторах,  $\Delta t_{\text{рег}} = 5 \text{ K}$ ;  $\Delta t_m$  – недорекуперація в теплообміннику,  $\Delta t_m = 10 \text{ K}$ ;  $q_{\text{із}}$  – втрати в навколишнє середовище через ізоляцію,  $q_{\text{із}} = 6,276 \text{ кДж}/\text{м}^3$ .

### 3.2.2.4. Установки низького тиску

В установках продуктивністю  $3500\text{--}4000 \text{ м}^3/\text{год}$  кисню і більше питомі втрати холоду знижуються до  $4,2\text{--}6,3 \text{ кДж}$  на  $1 \text{ кг}$  повітря, яке переробляється. В цьому випадку стає можливим відмовитись від використання в холодильному циклі повітря високого тиску і для покриття втрат холоду використовувати тільки повітря низького тиску. Робочий тиск в установках низького тиску ( $p_{\text{над}} = 0,5\text{--}0,6 \text{ МПа}$ ) визначається необхідністю створення температурного напору в конденсаторі апарата двократної ректифікації. Холод у великих установках низького тиску отримують способом розширення частини повітря низького тиску в турбодетандері, який має високий коефіцієнт корисної дії.

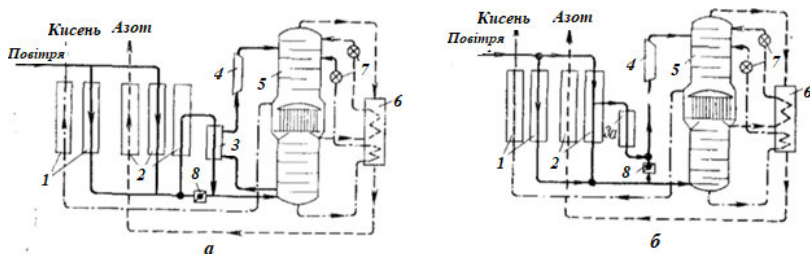
В установках низького тиску (рис. 9) все повітря, яке подається компресором, пройшовши кінцевий холодильник, надходить під надлишковим тиском  $0,5\text{--}0,6 \text{ МПа}$  в кисневі 1 і азотні 2 регенератори блоку розділення, де охолоджується відкидними киснем і азотом. Основна кількість повітря після регенераторів надходить в нижню колону. Близько  $20\%$  повітря

після регенераторів відводиться в турбодетандер 4 для отримання холоду, який компенсує втрати холоду. В турбодетандері повітря розширюється з 0,5-0,6 МПа до надлишкового тиску 0,05 МПа з виконанням зовнішньої роботи; при цьому воно охолоджується і подається у верхню колону 5. Газоподібний кисень із конденсатора, а також газоподібний азот із колони 5 відводиться в регенератори. Після чого кисень надходить в газгольдер, а азот викидається в атмосферу.

Загальне рівняння теплового балансу циклу установки низького тиску для отримання газоподібного технологічного кисню має наступний вигляд

$$\Delta i_{ef} + B_{det} \Delta i_{det} = K \cdot C_p \cdot \Delta t_{Kp} + A_m \cdot C_p \cdot \Delta t_{Ap} + q_{iz}, \quad (31)$$

де  $\Delta i_{ef}$  – ефект дроселювання, кДж/м<sup>3</sup>;  $B_{det}$  – частина детандерного повітря, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $\Delta i_{det}$  – фактична холодопродуктивність турбодетандера, кДж/м<sup>3</sup>;  $K$  – кількість отриманого кисню, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $A$  – кількість отриманого азоту, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $C_p$  – теплоємність азоту і кисню при 0,1 МПа і 300 К,  $C_p = 1,3054$  кДж/(м<sup>3</sup>·К);  $\Delta t_{Kp}$  – недорекуперація в кисневих регенераторах,  $\Delta t_{Kp} = 6$  К;  $\Delta t_{Ap}$  – недорекуперація в азотних регенераторах,  $\Delta t_{Ap} = 4$  К;  $q_{iz}$  – втрати холоду в навколишнє середовище через ізоляцію, кДж/м<sup>3</sup>.





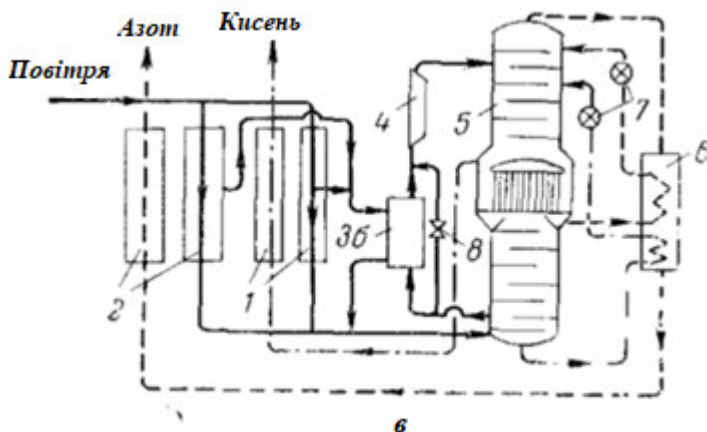


Рис. 9. Принципові схеми установок низького тиску для отримання газоподібного кисню:

а – з «потрійним» дуттям; б – з адсорбером оксиду карбону на «незбалансованому» потоці повітря із регенераторів; в – з апаратом вимерзання оксиду вуглецю на «незбалансованому» потоці повітря; 1 – кисневі регенератори; 2 – азотні регенератори; 3 – детандерний теплообмінник; 3а – адсорбер  $\text{CO}_2$ ; 3б – апарат вимерзання  $\text{CO}_2$ ; 4 – турбодетандер; 5 – ректифікаційна колона; 6 – охолоджувач кубової рідини і азотної флегми; 7 – дросельні вентиля; 8 – засувка

### 3.2.3. Агрегат ректифікації

У сучасних великих агрегатах ректифікація рідкого повітря відбувається в колонах двократної ректифікації. Схему такої колони показано на рисунку 10. Апарат складається з нижньої, верхньої колони і конденсатора.

Стиснуте повітря подається в нижню частину колони 4, де збирається збагачене киснем рідке повітря (кубова рідина), що вміщує 35-40%  $\text{O}_2$ . Це рідке повітря дроселюється й подається на відповідну тарілку верхньої колони 1. Пари піднімаються через тарілки нижньої колони до конденсатора 2, поступово

збагачуючись азотом; збігаючи за тарілками, рідина збагачується киснем.

Газоподібний азот під тиском конденсується в апараті (рис. 10) за рахунок охолодження рідким киснем, який одержують у верхній колоні. Азот стікає у вигляді флегми в нижню колону і частково попадає в кишені 3 конденсатора, звідки дроселюється і подається на зрошення верхньої колони. Збагачене повітря, яке подається в середню частину верхньої колони, ректифікується, причому кисень стікає в конденсатор, газоподібний азот відводиться з верхньої частини колони. Тиск у верхній колоні залежить від опору трубопроводів, теплообмінників, регенераторів і може знаходитись в межах 0,13-0,15 МПа.

При цьому тиску температура кипіння кисню дорівнює 93-94 К. Тому, щоб відбувалась конденсація азоту в нижній колоні, необхідно створити тиск, який відповідає температурі конденсації азоту (96-97 К), тобто такий, що забезпечує перепад мінімум 3 К. Така температура конденсації азоту відповідає тиску 0,6 МПа, який підтримують в нижній колоні.

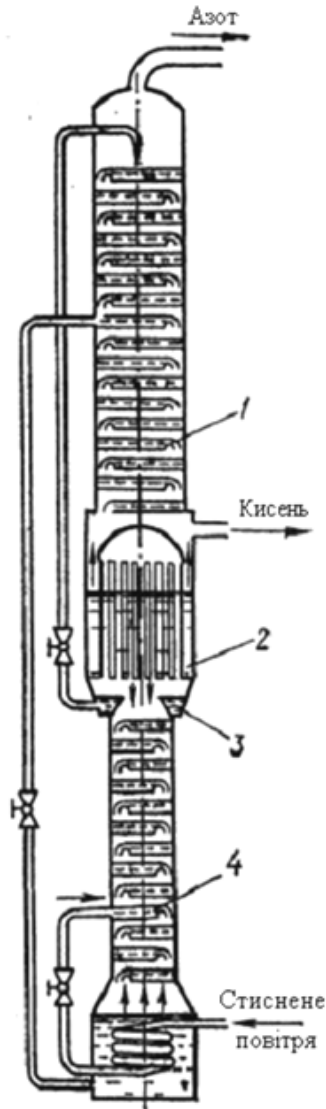


Рис. 10. Схема ректифікаційної колони:  
 1 – верхня ректифікаційна колона; 2 – конденсатор; 3 – кишень (збірники) рідкого азоту; 4 – нижня ректифікаційна колона

### **3.2.4. Автоматичний контроль та керування виробництвом**

Основна мета автоматизації – контроль за вхідними параметрами (витрата, тиск, температура), підтримка робочих тисків, рівнів та витрат потоків в апаратах установки розділення повітря, контроль за вихідними параметрами (концентрація, тиск, витрата та температура) газоподібного азоту та рідкого кисню, а також засоби відсікання при аварійних ситуаціях.

#### **3.2.4.1. Аналіз технологічного процесу як об'єкта автоматизації**

На підставі аналізу особливостей технологічного процесу розділення повітря за циклом низького тиску з двократною ректифікацією, його апаратного оформлення та норм технологічного режиму необхідно забезпечити такий рівень автоматизації виробництва:

- контроль і регулювання витрати повітря в нижню ректифікаційну колону;
- контроль пару кубової рідини в теплообміннику;
- контроль, регулювання тиску і рівня в основному конденсаторі;
- контроль і регулювання рівня та контроль тиску в нижній ректифікаційній колоні;
- контроль витрати газоподібного азоту з верхньої колони, а також контроль, регулювання і сигналізація за концентрацією в
  - ньому кисню;
  - контроль витрати рідкого азоту на зрошення верхньої колони та концентрації в ньому кисню;
  - контроль, регулювання і сигналізація за тиском у верхній ректифікаційній колоні;
- контроль і регулювання витрати кубової рідини в адсорбери;
- контроль витрати кубової рідини з нижньої колони;
- контроль витрати кубової рідини у верхню колону;

- контроль витрати і температури рідкого кисню на виході з конденсатора верхньої колони, а також контроль і сигналізація за концентрацією кисню в ньому.

Параметри контролю та регулювання процесом виробництва продуктів, розділення повітря наведено у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Параметри контролю та керування виробництвом

№ з/п	Найменування стадії процесу, місце заміру параметра	Найменування параметра, що контролюється чи регулюється	Норми технологічного режиму та допустимі відхилення	Вимоги до рівня автоматизації
1	2	3	4	5
1	Трубопровід повітря в нижню колону	Об'ємна витрата, м <sup>3</sup> /год за н.у.	14400-16000	контроль, регулювання
2	Трубопровід парів кубової рідини в теплообміннику	Об'ємна витрата, м <sup>3</sup> /год	6000-9000	контроль
3	Основний конденсатор	Тиск, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	0,25-0,35 (2,5-3,5)	контроль, регулювання
		Рівень, мм	800-1200	контроль, регулювання
4	Нижня ректифікаційна колона	Рівень кубової рідини, мм	450-550	контроль, регулювання
		Тиск, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	не вище 0,7 (7,0)	контроль
5	Трубопровід виходу газоподібного азоту із верхньої колони	Об'ємна витрата, м <sup>3</sup> /год	до 8000	контроль
		Об'ємна частка O <sub>2</sub> , %	до 0,4	контроль, регулювання
6	Трубопровід подачі рідкого азоту на зрошення верхньої колони	Об'ємна витрата, м <sup>3</sup> /год	4400-4950	контроль
		Об'ємна частка O <sub>2</sub> , %	до 0,5	контроль

продовження табл. 3.3

1	2	3	4	5
7	Верхня ректифікаційна колона	Тиск, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	0,12-0,15 (1,2-1,5)	контроль, регулювання, сигналізація
8	Трубопровід подачі кубової рідини в адсорбери	Об'ємна витрата, м <sup>3</sup> /год	2000-5000	контроль, регулювання
9	Трубопровід виходу кубової рідини з нижньої колони	Об'ємна витрата, м <sup>3</sup> /год	10000-11100	контроль
10	Трубопровід подачі кубової рідини в верхню колону	Об'ємна витрата, м <sup>3</sup> /год	2000-5000	контроль
11	Трубопровід виходу рідкого кисню із конденсатора	Об'ємна витрата, м <sup>3</sup> /год	2000-5000	контроль
		Об'ємна частка О <sub>2</sub> , %	від 99,7	контроль, сигналізація
		Температура, К	87±2	контроль

### 3.2.4.2. Опис схеми автоматизації

Для контролю вимірювання витрати повітря в нижню колону розроблено контур 1, що складається з камерної діафрагми, вимірювача перепаду тиску, вторинного приладу, регулятора пневматичного та виконавчого механізму.

Для контролю витрати парів кубової рідини із основного конденсатора розроблено контур 2, що складається з камерної діафрагми, вимірювача перепаду тиску та приладу. Контур 3 застосовують для контролю та регулювання тиску в основному конденсаторі. Контур містить тензоперетворювач перепаду тиску, автоматичний прилад та виконавчий механізм.

Для вимірювання рівня у нижній колоні застосовують контур 4, що складається з радарного частотного

електромагнітного рівнеміра, перетворювача електропневматичного, вторинного приладу, регулятора пневматичного та виконавчого механізму.

Контур 5 розроблено для контролю витрати азоту газоподібного із верхньої колони, що складається з камерної діафрагми, вимірювача перепаду тиску та вторинного приладу.

Для контролю вимірювання та регулювання концентрації кисню в азоті газоподібному на виході із верхньої колони застосовують контур 6, що складається з первинного вимірювального перетворювача газоаналізатора, проміжного вимірювального перетворювача, вторинного приладу, що автоматично показує і реєструє, регулятора пневматичного та виконавчого механізму.

Для контролю вимірювання витрати рідкого азоту на зрошення верхньої колони розроблено контур 7, що складається з діафрагми, вимірювача витрати та вторинного приладу.

Контроль вимірювання рівня у верхній колоні здійснюється за допомогою розробленого контура 8, що складається з радарного рівня та вторинного приладу.

Для контролю вимірювання концентрації кисню в кубовій рідині на виході із нижньої колони застосовують контур 9, що складається з первинного вимірювального перетворювача газоаналізатора, проміжного вимірювального перетворювача, що автоматично показує та реєструє вторинний прилад.

Для вимірювання і регулювання тиску у верхній колоні застосовують контур 10, що складається з тензоперетворювача перепаду тиску, вторинного приладу та виконавчого механізму.

Контроль вимірювання тиску в нижній колоні здійснюємо за допомогою контуру 11, що складається з тензоперетворювача перепаду тиску і вторинного приладу.

Контур 12 застосовують для виміру і регулювання рівня кубової рідини в основному конденсаторі, що складається з радарного частотного електромагнітного рівнеміра, перетворювача електропневматичного, вторинного приладу, регулятора пневматичного та виконавчого механізму.

Для контролю та регулювання витрати циркуляційного потоку кубової рідини розроблено контур 13, що складається з

камерної діафрагми, вимірювача перепаду тиску на діафрагмі, вторинного приладу, пневматичного регулятора та виконавчого механізму.

Для контролю вимірювання витрати кубової рідини у віддільник пари розроблено контур 14, що складається з камерної діафрагми та вторинного приладу. Для контролю вимірювання витрати кубової рідини у верхню колону розроблено контур 15, що складається з камерної діафрагми та вторинного приладу. Для контролю вимірювання витрати рідкого кисню розроблено контур 16, що складається з камерної діафрагми та вторинного приладу.

Для контролю вимірювання концентрації кисню на виході рідкого кисню із конденсатора застосовують контур 17, що складається з первинного вимірювального перетворювача газо-аналізатора, проміжного вимірювального перетворювача та вторинного приладу. Для вимірювання температури кисню перед насосом застосовують контур 18, що складається з термоперетворювача опору та вторинного приладу.

Для контролю за роботою фільтра кубової рідини розроблено контур 19, який складається з сигналізатора різниці тисків.

### **3.2.5. Розрахунок матеріального балансу виробництва**

#### **3.2.5.1. Матеріальний баланс установки розділення повітря**

*Мета розрахунку:* визначити кількість та склад потоків рідкого кисню та відкидного азоту, що відводяться з установки розділення повітря.

##### **ВИХІДНІ ДАНІ**

Кількість переробленого повітря,  $\text{м}^3/\text{год}$ :  $\Pi = 16000$ .

Концентрації  $\text{O}_2$  в потоках, % об.:

Продукту – кисню .....  $x^K = 99,7$

Відкидного азоту .....  $y^A = 0,4$

Кубової рідини .....  $x^R = 30,0$

Азотної флегми .....  $x^N = 0,5$

Повітря .....  $y^T = 20,95$

Витрата повітря в турбодетандер, % ....  $\text{Втр.} = 40$



Таблиця 3.4

## Матеріальний баланс установки

Прихід			Витрата		
Стаття	м <sup>3</sup> /год	% об	Стаття	м <sup>3</sup> /год	% об
Повітря, в т.ч.:	16000	100	Рідкий кисень, в т.ч.:	1986,71	12,42
кисень	3352	20,95	кисень	1980,75	99,7
азот	12648	79,05	азот	5,96	0,3
			продувний азот, в т.ч.:	7613,29	47,58
			кисень	30,45	0,4
			азот	7582,84	99,6
			Витрата в т/д	6400	40,0
Всього	16000	100	Всього:	16000	100

## РОЗРАХУНОК

Рівняння загального матеріального балансу (в м<sup>3</sup>/год)

$$\Pi = A + K_p \rightarrow A = \Pi - K_p, \quad (32)$$

де А – витрата відкидного азоту; К<sub>р</sub> – витрата рідкого кисню.

Рівняння матеріального балансу за киснем

$$\Pi \cdot y^{\Pi} = A \cdot y^A + K_p \cdot x^K. \quad (33)$$

На 1 кмоль вихідного повітря (Π = 1)

$$I = A + K_p \rightarrow A = I - K_p; \quad (34)$$

$$y^{\Pi} = (I - K_p) \cdot y^A + K_p \cdot x^K; \quad (35)$$

$$K_p = (y^{\Pi} - y^A) / (x^K - y^A); \quad (36)$$

$$K_p = (20,95 - 0,4) / (99,7 - 0,4) = 0,2069;$$

$$A = I - 0,2069 = 0,7931.$$

Витрата повітря в турбодетандер, м<sup>3</sup>/год

$$v_{tr}^* = \Pi \cdot v_{tr}/100 = 16000 \cdot 40/100 = 6400. \quad (37)$$

Кількість рідкого кисню з урахуванням витрати повітря в турбодетандер складе, м<sup>3</sup>/год

$$K_p^* = \Pi \cdot (1 - v_{tr}/100) \cdot K_p = 16000 \cdot (1 - 40/100) \cdot 0,2069 = 1986,7. \quad (38)$$

Кількість відкидного азоту з урахуванням витрати повітря складе, м<sup>3</sup>/год

$$A^* = \Pi \cdot (1 - v_{tr}/100) \cdot A = 16000 \cdot (1 - 40/100) \cdot 0,7931 = 7613,29. \quad (39)$$

### 3.2.5.2. Матеріальний баланс нижньої колони

*Мета розрахунку:* визначення кількості та складу потоків кубової рідини та азотної флегми без врахування втрат повітря.

Таблиця 3.5

Матеріальний баланс нижньої колони

Прихід			Витрата		
Стаття	м <sup>3</sup> /год	%об	Стаття	м <sup>3</sup> /год	%об
Повітря:	16000	100	Азотна флегма:	4908,47	30,68
кисень	3352	20,95	кисень	24,54	0,5
азот	12648	79,05	азот	4883,93	99,5
			Кубова рідина:	11091,53	69,32
			кисень	3327,46	30
			азот	7764,07	70
Всього	16000	100	Всього	16000	100

Рівняння матеріального балансу (на 1 кмоль повітря  $\Pi^*=1$ )

$$\Pi^* = R + N \rightarrow R = \Pi^* - N = 1 - N, \quad (40)$$

де  $R$  – витрата кубової рідини;  $N$  – витрата азотної флегми, кмоль/кмоль, тобто  $R$  і  $N$  – частка відповідного потоку від

загальної витрати повітря.

Рівняння матеріального балансу за киснем

$$P^* \cdot y^P = R \cdot x^R + N \cdot x^N; \quad (41)$$

$$y^P = (I - N) \cdot x^R + N \cdot x^N; \quad (42)$$

$$N = (y^P - x^R) / (x^N - x^R); \quad (43)$$

$$N = (20,95 - 30) / (0,5 - 30) = 0,3068 \text{ (кмоль / кмоль)};$$

$$R = 1 - N = 1 - 0,3068 = 0,6932 \text{ (кмоль / кмоль)}.$$

### 3.2.5.3. Матеріальний баланс верхньої колони

Рівняння матеріального балансу верхньої колони без врахування втрат (в м<sup>3</sup>/год)

$$R + N = A + K_p, \quad (44)$$

де  $R$  – витрата кубової рідини,  $N$  – витрата азотної флегми,  $A$  – витрата відкидного азоту,  $K_p$  – витрата рідкого кисню.

Рівняння матеріального балансу за киснем

$$R \cdot x^R + N \cdot x^N = A \cdot y^A + K_p \cdot x^K, \quad (45)$$

де  $R = 0,6932$  (кмоль/кмоль),  $N = 0,3068$  (кмоль/кмоль).

$$A = I - K_p, \quad (46)$$

$$R \cdot x^R + N \cdot x^N = (I - K_p) \cdot y^A + K_p \cdot x^K, \quad (47)$$

$$K_p = (R \cdot x^R + N \cdot x^N - y^A) / (x^K - y^A), \quad (48)$$

$$K_p = (0,6932 \cdot 30 + 0,3068 \cdot 0,5 - 0,4) / (99,7 - 0,4) = 0,2069 \left( \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}} \right)$$

$$A = I - 0,2069 = 0,7931 \left( \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}} \right).$$

Таблиця 3.6

## Матеріальний баланс верхньої колони

Прихід			Витрата		
Стаття	м <sup>3</sup> /год	%об	Стаття	м <sup>3</sup> /год	%об
Азотна флегма, в т.ч.:	4908,47	30,68	Рідкий кисень, в т.ч.:	1986,71	12,42
кисень	24,54	0,5	кисень	1980,75	99,7
азот	4883,93	99,5	азот	5,96	0,3
Кубова рідина, в т.ч.:	11091,53	69,32	Відкидний азот, в т.ч.:	7613,29	47,58
кисень	3327,46	30	кисень	30,45	0,4
азот	7764,07	70	азот	7582,84	99,6
			Витрата в т/д	6400	40,0
Всього	16000	100	Всього	16000	100

Витрата повітря в турбодетандер

$$BTP^* = \Pi \cdot BTP / 100 = 16000 \cdot 40 / 100 = 6400 \text{ (м}^3\text{/год)} . \quad (49)$$

Кількість рідкого кисню з урахуванням витрати повітря в турбодетандер складе

$$K_p^* = (R + N - \text{втр}^*) \cdot Kp = (11091,53 + 4908,47 - 6400) \cdot 0,2069 = 1986,71 \text{ (м}^3\text{/год)} . \quad (50)$$

Кількість відкидного азоту з урахуванням витрати повітря в турбодетандер складе, м<sup>3</sup>/год

$$A^* = (R + N - \text{втр}^*) \cdot A = (11091,53 + 4908,47 - 6400) \cdot 0,7931 = 7613,29 \text{ (м}^3\text{/год)} . \quad (51)$$

### 3.2.6. Розрахунок енергетичного (теплого) балансу виробництва

#### ВИХІДНІ ДАНІ

Продуктивність за рідким киснем, м<sup>3</sup>/год ..... $K_p^*=1986,71$

Продуктивність за газоподібним азотом, м<sup>3</sup>/год

$A^*=7613,29$

Кількість переробленого повітря, м<sup>3</sup>/год ..... $P=16000$

Різниця температур на теплому кінці регенераторів, °C ...

$\Delta T = 5$

Абсолютний тиск повітря, МПа ..... 0,6

Температура повітря, яке надходить, °C .... $T_n = 30$  (303 K)

#### РОЗРАХУНОК

Визначаємо втрати холоду. Кількість повітря зворотного потоку рівна, м<sup>3</sup>/год

$$P_{обр} = P - K_p^* - A^* = 16000 - 1986,71 - 7613,29 = 6400 \quad (52)$$

Температура зворотного потоку на виході із регенераторів, K

$$T_{обр} = T_n - \Delta T = 303 - 5 = 298 \quad (53)$$

Приймаючи абсолютний тиск повітря зворотного потоку на теплому кінці регенераторів 0,12 МПа, знаходимо за діаграмою  $S - T$  ентальпії повітря:

- прямий потік:  $p_a = 0,12$  МПа;  $T_n = 303$  K;  $i_n' = 514,2$  кДж/кг;

- зворотний потік:  $p_a = 0,12$  МПа;  $T_{обр} = 298$  K;  $i_n'' = 509,4$  кДж/кг.

Втрати від недорекуперації розраховуємо за формулою, кДж/кг

$$q_{нед} = (P_{обр} \cdot (i_n' - i_n'') + K_p^* \cdot (i_K' - i_K'') + A^* \cdot (i_A' - i_A'')) / P \quad (54)$$

За діаграмою  $i - \lg(p)$  для кисню і азоту знаходимо їх ентальпії при абсолютному тиску 0,12 МПа і температурі 303 К та 298 К:

$$p_a = 0,12 \text{ МПа}; T = 303 \text{ К}; i_k' = 428,9 \text{ кДж/кг};$$

$$p_a = 0,12 \text{ МПа}; T = 303 \text{ К}; i_A' = 433,5 \text{ кДж/кг};$$

$$p_a = 0,12 \text{ МПа}; T = 298 \text{ К}; i_k'' = 423,4 \text{ кДж/кг};$$

$$p_a = 0,12 \text{ МПа}; T = 298 \text{ К}; i_A'' = 428,9 \text{ кДж/кг}.$$

Визначаємо втрати від недорекуперації, кДж/кг

$$q_{нед} = (6400 \cdot (514,2 - 509,4) + 1986,71 \cdot (428,9 - 423,4) + 7613,29 \cdot (433,5 - 428,9)) / 16000 = 4,79.$$

Втрати через ізоляцію приймемо  $q_{із} = 3,1$  кДж/кг.

Таким чином, годинна втрата холоду в установці складе, кДж/год

$$Q_T = P \cdot \rho_{нов} \cdot (q_{із} + q_{нед}), \quad (55)$$

де  $\rho_{нов}$  – густина повітря, кг/м<sup>3</sup>.

$$Q_T = 16000 \cdot 1,29 \cdot (3,1 + 4,79) = 1628858 \text{ (кДж/год)}.$$

Розрахуємо холодопродуктивність циклу за формулою, кДж/год

$$Q_{хц} = P \cdot \rho_{нов} \cdot [(i_n' - i_n''') + M \cdot (i_3 - i_4') \cdot \eta_{ад}] . \quad (56)$$

Температуру перед турбодетандером приймаємо рівною 118 К і адіабатний ККД турбодетандера  $\eta_{ад} = 0,8$ . За діаграмою  $S-T$  визначаємо ентальпії:

$$p_a = 0,6 \text{ МПа}; T_n = 303 \text{ К}; i_n''' = 513,4 \text{ кДж/кг};$$

$$p_a = 0,3 \text{ МПа}; T_3 = 118 \text{ К}; i_3 = 324,9 \text{ кДж/кг};$$

$$p_a = 0,13 \text{ МПа}; T_4 = 95 \text{ К}; i_4' = 302,75 \text{ кДж/кг}.$$

Таблиця 3.7

## Тепловий баланс виробництва

Прихід			Витрата		
Стаття	кДж/год	%	Стаття	кДж/год	%
Охолодження повітря після стиснення в ТК	16512	10,14	На недорекуперацію	98901,8	60,72
Розширення повітря в т/д	146373,8	89,86	Через ізоляцію	63984	39,28
ВСЬОГО	162885,8	100	ВСЬОГО	162885,8	100

Тоді кількість повітря, яке надходить в турбодетандер, можна визначити з попереднього рівняння

$$\begin{aligned}
 M &= [Q_{\text{хц}} - \Pi \cdot \rho_{\text{нов}} \cdot [(i_n' - i_n'')]/[(i_3 - i_4') \cdot \eta_{\text{ад}}] = \\
 &= [162885,8 - 16000 \cdot 1,29 \cdot (514,2 - 513,4)] / [(324,9 - 302,75) \cdot 0,8] = \\
 &= 8260,37 \text{ (кг/год)} \text{ або } 6409,39 \text{ (м}^3\text{/год)}. \quad (57)
 \end{aligned}$$

### 3.2.6.1. Розрахунок витратних коефіцієнтів

Витратні коефіцієнти сировини та енергоносіїв розраховують на одиницю готової продукції чи напівпродукту. Тому розрахунки будемо виконувати на 1 м<sup>3</sup> кисню і 1 м<sup>3</sup> азоту.

Витрата енергії на стиснення 1 кг повітря до абсолютного тиску 0,6 МПа при ККД турбокомпресора  $\eta_k = 0,7$

$$\begin{aligned}
 N_{\Pi} &= 0,000009 \cdot R \cdot T \cdot \lg(p_2/p_1) = 0,000009 \cdot 29,27 \cdot 303 \cdot \\
 &\cdot \lg(0,6/0,1) = 0,0621 \text{ (кВт} \cdot \text{год / кг)} \text{ або } 224 \text{ (кДж / кг)}. \quad (58)
 \end{aligned}$$

Повернення енергії турбодетандером при його механічному ККД  $\eta_m = 0,9$

$$\begin{aligned}
 N_D &= (\eta_m \cdot (i_3 - i_4') \cdot \eta_{\text{ад}}) / 860 = (0,9 \cdot (77,65 - 72,36) \cdot 0,8) / 860 = \\
 &= 0,0044 \text{ (кВт} \cdot \text{год / кг)} \text{ або } 16 \text{ (кДж / кг)}. \quad (59)
 \end{aligned}$$

Розраховуємо годинну витрату енергії

$$N_T = (P \cdot \rho_{нов} \cdot N_{нов} - N_D \cdot M) = 16000 \cdot 1,29 \cdot 0,0621 - 0,0044 \cdot 8260,37 = 1245,4 \text{ (кВт)}. \quad (60)$$

Так як затрати енергії розраховані на отримання двох продуктів – кисню і азоту, тому розподіляємо годинну витрату енергії на два.

Погодинна витрата енергії на виробництво

– кисню:  $N_G^K = N_T / 2 = 1245,4 / 2 = 622,7 \text{ (кВт)} ;$

– азоту:  $N_G^A = N_T - N_G^K = 1245,4 - 622,7 = 622,7 \text{ (кВт)} .$

Розраховуємо витрату енергії на виробництво 1 кг

– кисню:  $N_{num} = N_G^K / (K_p^* \cdot \rho_K) = 622,7 / (1986,71 \cdot 1,43) = 0,2192 \text{ (кВт} \cdot \text{год} / \text{кг)} \text{ або } 789,1 \text{ (кДж} / \text{кг)} ;$

– азоту:  $N_{num} = N_G^A / (A^* \cdot \rho_A) = 622,7 / (7613,29 \cdot 1,25) = 0,0634 \text{ (кВт} \cdot \text{год} / \text{кг)} \text{ або } 235,6 \text{ (кДж} / \text{кг)} .$

### 3.2.7. Розрахунок та вибір основного апарата

#### 3.2.7.1. Розрахунок верхньої ректифікаційної колони

*Мета розрахунку: визначення кількості тарілок верхньої ректифікаційної колони методом числового інтегрування.*

#### ВИХІДНІ ДАНІ

*Концентрації  $N_2$  в потоках, % об.:*

Кубової рідини .....  $x^R = 70,0$

Азотної флегми .....  $x^N = 99,5$

У відхідному кисні (продукті).....  $x^B = 0,3;$

У відхідному азоті.....  $y^B = 100 - y^A =$

$= 99,6.$

Середній ККД тарілки у верхній колоні: ККД = 0,45.



## РОЗРАХУНОК

Кількість теоретичних тарілок  $N$  визначається інтегруванням виразу

$$N = \int_{y^1}^{y^2} \frac{dy}{y^* - y} . \quad (61)$$

Залежність рівноважного вмісту азоту у газовій фазі від його концентрації в рідкій фазі для тиску до 152 кПа (див. рисунок 10) надано в табл. 3.8.

Для отримання рівняння  $y^* = f(x^*)$  побудувати відповідну діаграму, передбачити лінію тренду і апроксимувати отриману криву рівнянням *третього* порядку.

Таблиця 3.8

Дані для побудови рівноважної кривої

$x^*$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$y^*$	0	29	48	62	72	79	85	90	94	97	100

Таблиця 3.9

Дані для побудови робочої лінії відгінної частини колони  
(нижче вводу кубової рідини)

$x$	$y$
$x^B = 0,3$	0,4
$x^R = 70,0$	85,5

Таблиця 3.10

Дані для побудови робочої лінії концентраційної частини  
колони (вище вводу кубової рідини)

$x$	$y$
$x^R = 70,0$	85,5
$x^N = 99,5$	$y^B = 99,6$

Робоча лінія верхньої ректифікаційної колони складається з двох відрізків, так як передбачається подача компонентів в двох різних частинах колони (див. рис. 11).

Концентрація азоту над рідиною в місці вводу кубової рідини у прийнята рівною  $y = 0,95 \cdot y^*$  (згідно з табл. 3.8 при  $x^R = 70$ , де 0,95 – ступінь досягнення рівноваги). Тоді  $y = 0,95 \cdot 90 = 85,5$ .

Таблица 3.11

### Фрагмент програми розрахунку числа теоретичних тарілок

№ кроку	$x_i$	$y_i$	$y^*_i$	$N_i=dy/(y^*_i - y_i)$
1	0,3	0,4	2,319855	1,054501115
2	2,32449	2,871795	8,002746	0,394564204
3	4,34898	5,343589	13,41829	0,250720118
4	6,373469	7,815384	18,57378	0,188177675
...	...	...	...	...
47	93,42653	96,69709	97,74366	1,934402396
48	95,45102	97,66472	98,67734	1,999264455
49	97,47551	98,63236	99,67918	1,933948271
50	99,5	99,6	100,7565	1,750586794
Число теоретичних тарілок $\sum N_i =$				24,50684005
Число дійсних тарілок з урахуванням к.к.д. $N_d =$				54,45964455
Приймаємо число тарілок				55

На отриману за даними таблиці 3.11 діаграму (див. рис. 11) нанести також робочу лінію за даними табл. 3.8 і 3.10, що складається з *двох* ділянок робочої лінії. Для *кожної* з ділянок робочої лінії діаграми додати лінію тренда і показати рівняння на діаграмі.

Числове інтегрування реалізується в лімітах за  $x$  від  $x_1 = x^B = 0,3$  до  $x_2 = x^N = 99,5$ . Задати спочатку кількість кроків 50, розрахувати крок за  $x$

$$dx = (x_2 - x_1) / (50 - 1) = (99,5 - 0,3) / (50 - 1) = 2,02449. \quad (62)$$

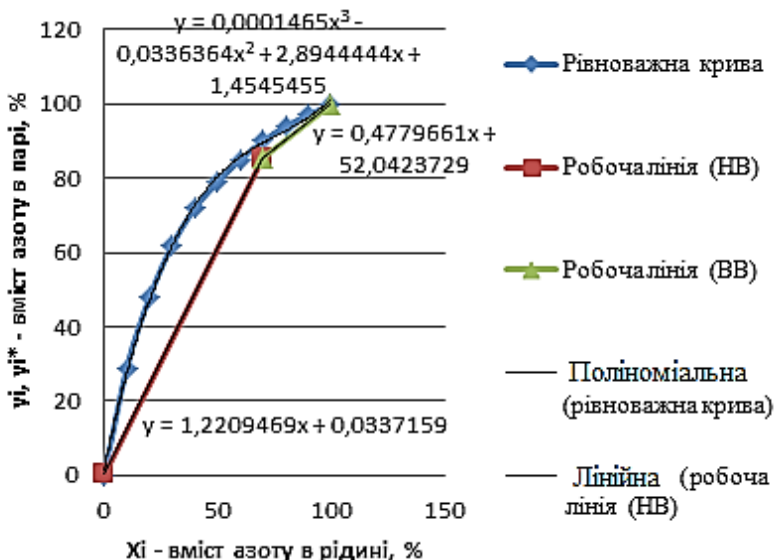


Рис. 11. Діаграма рівноважного стану  $N_2 - O_2$

Такий підхід є більш гнучким і зручним. Ліміти інтегрування за  $y$  визначаються значеннями  $y$  згідно з таблицями 3.10 і 3.11, тобто визначаються лімітами за  $x$ . В даному випадку крок інтегрування

$$dy = (99,6 - 0,4)/(50 - 1) = 2,02449. \quad (63)$$

Оскільки робоча лінія складається з двох ділянок, то розрахунок  $y_i$  зручно вести за отриманими рівняннями  $y_i = A_i \cdot x + B_i$  за допомогою функції «ЯКЩО»: при умові  $x \leq x^R$  – для першого рівняння, і умові  $x > x^R$  – для другого.

Кількість дійсних тарілок, штук:  $N_d = \sum N_i / \text{ККД}$ .

Перевищення 100 % рівноважної концентрації на 50 кроці пояснюється недостатньо високим рівнем апроксимації вихідних даних.

### 3.2.7.2. Розрахунок діаметру верхньої ректифікаційної колони

Діаметр ректифікаційної колони визначається за формулою, м

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V}{\pi \cdot \omega}} = \sqrt{\frac{V}{0,785 \cdot \omega^2}}, \quad (64)$$

де  $V$  – об’ємна витрата пари, яка підіймається в колоні, м<sup>3</sup>/год;  
 $\omega$  – лінійна швидкість пари, яка піднімається в колоні, м/с,  
 приймаємо  $\omega = 0,8$  м/с .

Розраховуємо діаметр нижньої колони, м

$$D = \sqrt{\frac{2704,82}{0,785 \cdot 0,8 \cdot 3600}} = 1,094 .$$

Приймаємо діаметр колони зі стандартного ряду  $D = 1,2$  м = 1200 мм.

Дійсна швидкість газу в колоні, м/с

$$\omega = \frac{V}{0,785 \cdot D^2} ; \quad (65)$$

$$\omega = \frac{2704,82}{0,785 \cdot 3600 \cdot 1,2^2} = 0,665 .$$

Оскільки дійсна швидкість газу знаходиться в межах 0,3...0,9 м/с, отже, діаметр колони прийнятий правильно.

Висоту колони визначаємо за формулою

$$H_{\text{заг.}} = H_T + Z_B + Z_H , \quad (66)$$

де  $H_T$  – висота тарілчастої частини колони, м;  $Z_B$  – висота сепарацій-ного простору, м;  $Z_H$  – висота куба колони, м.

Приймаємо за даними:  $Z_B = 1,0$  м;  $Z_H = 2,0$  м.

Висоту тарілчастої частини колони визначаємо за формулою

$$H_T = h_{M.T.} \cdot (N_D - 1), \quad (67)$$

де  $N_D$  – дійсне число тарілок ( $N_D = 55$  шт.);  $h_{M.T.}$  – відстань між тарілками, м (приймаємо  $h_{M.T.} = 100$  мм).

$$H_T = 0,1 \cdot (55 - 1) = 5,40 \text{ (м)}$$

$$H_{\text{заг.}} = 5,40 + 1,0 + 2,0 = 8,40 \text{ (м)}.$$

### 3.2.7.3. Розрахунок діаметрів штуцерів верхньої ректифікаційної колони

Діаметр штуцерів визначаємо за рівнянням витрати з формули

$$d = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{V}{\omega}}, \quad (68)$$

де  $V$  – об'ємна витрата середовища, м<sup>3</sup>/с;  $\omega$  – швидкість потоку, м/с,  
( $\omega_p = 1,5 \dots 3,0$  м/с;  $\omega_n = 15 \dots 20$  м/с), приймаємо  $\omega_p = 2$  м/с,  $\omega_n = 20$  м/с.

Визначаємо діаметр штуцера для подачі кубової рідини

$$d_1 = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{R^*}{\omega_p}}; \quad (69)$$

$$d_1 = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{0,228}{3}} = 0,312 \text{ (м)}.$$

Приймаємо стандартний штуцер:  $d_1 = 325 \times 8$  мм.

Визначаємо діаметр штуцера для відведення кубової рідини

$$d_2 = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{R_k}{\omega_p}}. \quad (70)$$

Приймаємо стандартний штуцер  $d_2 = 159 \times 5$  мм.

$$d_2 = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{0,053}{3}} = 0,150 \text{ (м)}.$$

Визначаємо діаметр штуцера для подачі рідкого азоту на зрошення

$$d_3 = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{g^*}{\omega_p}}, \quad (71)$$

$$d_3 = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{0,051}{3}} = 0,174 \text{ (м)}.$$

Приймаємо стандартний штуцер  $d_3 = 159 \times 5$  мм.

Визначаємо діаметр штуцера для подачі парів кубової рідини із конденсатора

$$d_4 = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{G^*}{\omega_n}}, \quad (72)$$

$$d_4 = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{0,971}{20}} = 0,249 \text{ (м)}.$$

Приймаємо стандартний штуцер  $d_4 = 273 \times 8$  мм.

Визначаємо діаметр штуцера для виведення газоподібного азоту

$$d_5 = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{A^*}{\omega_n}}, \quad (73)$$

$$d_5 = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{1,425}{20}} = 0,302 \text{ (м)}.$$

Приймаємо стандартний штуцер:  $d_5 = 325 \times 10$  мм.

Згідно з проведеними розрахунками підбираємо стандартну колону заводського виготовлення МР-12/55.

### 3.2.8. Розрахунок і вибір допоміжного технологічного обладнання

#### 3.2.8.1. Розрахунок нижньої ректифікаційної колони

*Мета розрахунку: розрахунок кількості тарілок нижньої ректифікаційної колони методом числового інтегрування.*

#### ВИХІДНІ ДАНІ

Питома теплота пароутворення азоту  $q_{N_2} = 4735$  кДж/кмоль при  $P = 0,6$  МПа

Навантаження конденсатора/випарника  $Q_{кв} = 3680$  кДж/кмоль ККД тарілки (ступінь досягнення рівноваги)..... $\eta = 0,3$

Крок інтегрування за вмістом азоту в рідині..... $dx = 0,5\%$

#### РОЗРАХУНОК

Рівняння матеріального балансу нижньої частини колони

$$g + \Pi^* = G + R, \text{ звідки } g = G + R - \Pi^*, \quad (74)$$

де  $G$  – кількість пари азоту, що піднімається по колоні, кмоль/кмоль;  $g$  – кількість флегми, що стікає колоною, кмоль/кмоль

$$G = Q_{кв} / q_{N_2} = 3680 / 4735 = 0,7772, \quad (75)$$

$$g = G + R - \Pi^* = 0,7772 + 0,6932 - 1 = 0,4704. \quad (76)$$

Рівняння матеріального балансу нижньої частини колони за азотом ( $x$  – вміст азоту в рідині, %,  $y$  – вміст азоту в парі, %)

$$g \cdot x + \Pi^* \cdot (100 - y^{\Pi}) = G \cdot y + R \cdot (100 - x^R). \quad (77)$$

Рішення останнього рівняння відносно  $y$  дає рівняння робочої лінії (загальний вигляд)

$$y = (g \cdot x) / G + \Pi^* \cdot (100 - y^{\Pi}) / G - R \cdot (100 - x^R) / G = \\ = g / G \cdot x + (\Pi^* \cdot (100 - y^{\Pi}) - R \cdot (100 - x^R)) / G. \quad (78)$$

Після підстановки знайдених вище значень  $R$ ,  $G$  та  $g$  отримують рівняння виду:  $y = A \cdot x + B$ , яке використовується для розрахунку  $y$ . Побудувати діаграму (рис. 12) для двох пар значень  $x$ ,  $y$  (ряд – робоча лінія). Вміст азоту в рідині відповідає кубовій рідині ( $x_1$ ) і азотній флегмі ( $x_2$ ).

Кількість теоретичних тарілок  $N$  визначається інтегруванням

$$N = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} \quad (79)$$

Залежність рівноважного вмісту азоту у газовій фазі від його концентрації в рідкій фазі для тиску 6 МПа надано в таблиці 3.13.

Таблиця 3.12

Дані для побудови робочої лінії

$x$ – вміст азоту в рідині, %	$y$ – вміст азоту в парі, %
$x_1 = 100 - x^R$	$y_1 = A \cdot x + B$
$x_2 = 100 - x^N$	$y_2 = A \cdot x + B$
$x_1 = 100 - 30 = 70$	$y_1 = 0,605271 \cdot 70 + 39,275508 = 81,6444973$
$x_2 = 100 - 0,5 = 99,5$	$y_2 = 0,605271 \cdot 99,5 + 39,275508 = 99,5000$

Таблиця 3.13

Дані для побудови рівноважної кривої

$x$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$y$	20	37,5	51	61	70,5	79	86	91,5	96	100

Таблиця 3.14

Фрагмент програми розрахунку числа теоретичних тарілок

№ кроку	$x_i$ ; $x_i^*$	$y_i$	$y_i^*$	$N_i = dy/(y_i^* - y_i)$
1	70	81,6444973	85,5568459	0,0774
2	70,5	81,9471329	85,8501859	0,0775
...	...	...	...	...
59	99	99,1973644	99,9350662	0,4102
60	99,5	99,5000000	100,1607848	0,4580
Число теоретичних тарілок                      сума $N_i =$				8,7644
Число дійсних тарілок з урахуванням ККД $N_{Д} =$				29,2147
Приймаємо число тарілок				30



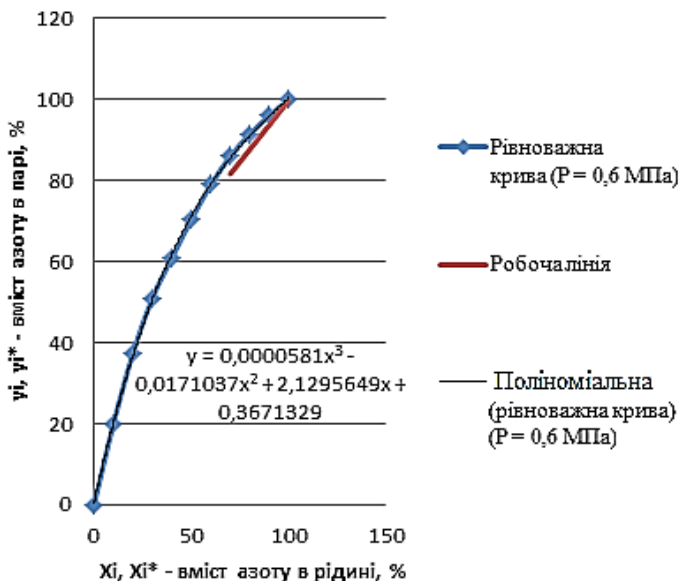


Рис. 12. Діаграма рівноважного стану  $N_2 - O_2$

Для отримання рівняння  $y^* = f(x^*)$  побудувати відповідну діаграму (точкову), передбачити лінію тренда і апроксимувати отриману криву рівнянням **третього** порядку. На отриману діаграму нанести також робочу лінію.

Числове інтегрування реалізується в лімітах з кроком інтегрування  $dx = 0,5$

$$\text{— за } x \text{ від } x_l = (100 - x^R) = 100 - 30 = 70 ; \quad (80)$$

$$\text{— до } x_l = (100 - x^N) = 100 - 0,5 = 99,5 . \quad (81)$$

Кількість кроків

$$K = 1 + (x_2 - x_l)/dx = 1 + (99,5 - 70)/0,5 = 60 . \quad (82)$$

Ліміти інтегрування за  $y$  визначаються значеннями  $y_1$  і  $y_2$  згідно з таблицею 13-15, що розраховуються відповідно до рівняння робочої лінії та визначаються лімітами за  $x$ . Тоді крок інтегрування

$$dy = (y_2 - y_1) / (K - 1) = (99,50 - 81,6444973) / (60 - 1) = 0,302636. \quad (83)$$

### 3.2.8.2. Розрахунок діаметру нижньої ректифікаційної колони

Діаметр ректифікаційної колони визначається за формулою, м

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V}{\pi \cdot \omega}} = \sqrt{\frac{V}{0,785 \cdot \omega^2}}, \quad (84)$$

де  $V$  – об'ємна витрата пари, яка підіймається в колоні, м<sup>3</sup>/год;  
 $\omega$  – лінійна швидкість пари, яка піднімається в колоні, м/с,  
 приймаємо  $\omega = 0,8$  м/с.

Об'ємну витрату пари, яка підіймається в колоні, визначаємо, використовуючи розрахункові дані матеріального балансу нижньої колони, м<sup>3</sup>/год

$$V = G - g = \Pi - R = 16000 - 11091,53 = 4908,47. \quad (85)$$

Розраховуємо діаметр нижньої колони, м

$$D = \sqrt{\frac{4908,47}{0,785 \cdot 0,8 \cdot 3600}} = 1,473. \quad (86)$$

Приймаємо діаметр колони зі стандартного ряду,  $D = 1,6$  м = 1600 мм.

Дійсна швидкість газу в колоні, м/с

$$\omega = \frac{V}{0,785 \cdot D^2}, \quad (87)$$

$$\omega = \frac{1,363}{0,785 \cdot 1,6^2} = 0,678 .$$

Оскільки дійсна швидкість газу знаходиться в межах 0,3-0,9 м/с, отже, діаметр колони прийнятий правильно.

Висоту колони визначаємо за формулою

$$H_{заг} = H_T + Z_B + Z_H, \quad (88)$$

де  $H_T$  – висота тарілчастої частини колони, м;  $Z_B$  – висота сепараційного простору, м;  $Z_H$  – висота куба колони, м, (за даними 2 приймаємо  $Z_B = 1000 \text{ мм} = 1,0 \text{ м}$ ,  $Z_H = 2000 \text{ мм} = 2,0 \text{ м}$ ).

Висоту тарілчастої частини колони визначаємо за формулою

$$H_T = h_{M.T.} \cdot (N_D - 1), \quad (89)$$

де  $N_D$  – дійсне число тарілок ( $N_D = 30$  шт.);  $h_{M.T.}$  – відстань між тарілками, м (приймаємо  $h_{M.T.} = 140 \text{ мм}$ ).

$$H_T = 0,14 \cdot (30 - 1) = 4,06 (\text{м}),$$

$$H_{заг.} = 4,06 + 1,0 + 2,0 = 7,06 (\text{м}).$$

Відповідно до проведених розрахунків підбираємо стандартну колону за технічними характеристиками: ректифікаційна колона МР-16/30.

### 3.2.8.3. Розрахунок основного конденсатора

Розраховуємо кількість теплоти, яка виділиться при випаровуванні кубової рідини в конденсаторі, кДж/год

$$Q_R = R \cdot \rho_R \cdot (i_{94}^3 - i_{90}^3), \quad (90)$$

де  $i_{94}^3$  – ентальпія кубової рідини при абсолютному тиску в

конденсаторі 3 кгс/см<sup>2</sup> і температурі 90 К, рівна 293 кДж/кг;  $i_{90}^3$  – ентальпія кубової рідини при абсолютному тиску в конденсаторі 3 кгс/см<sup>2</sup> і температурі 90 К, дорівнює 302 кДж/кг.

$$Q = 11091,53 \cdot 1,29 \cdot (302 - 293) = 128772,7 .$$

Температура конденсації азоту при абсолютному тиску 6 кгс/см<sup>2</sup> буде дорівнювати  $T_A = 96$  К. Різниця температур між кубовою рідиною і азотом  $\Delta T = 3$  К.

Площа теплообмінної поверхні конденсатора визначається із формули

$$Q = F \cdot k \cdot \Delta T , \quad (91)$$

де  $k$  – коефіцієнт теплопередачі, кДж/(м<sup>2</sup>·год·град).

$$F = Q / (k \cdot \Delta T) = \frac{128772,7}{381 \cdot 3} = 113 \text{ (м}^2 \text{)}. \quad (92)$$

Відповідно до розрахованої площі теплообміну підбираємо стандартний конденсатор.

### Контрольні запитання

1. Яким способом добувають водень для хімічного виробництва?
2. Чому нікелевий каталізатор очищують від сполук сульфуру при отриманні водню?
3. Як здійснюють очистку отриманого водню конверсією метану від оксидів карбону?
4. За яких фізичних умов (температура/тиск) здійснюють конверсію метану?
5. Назвіть склад повітря за основними хімічними компонентами.
6. Який метод використовується для розділення повітря на азот і кисень високої чистоти?
7. Назвіть основні фізичні константи для азоту і кисню.
8. Технологічний процес розділення повітря може бути розділений на декілька основних стадій. Вкажіть їх.

9. Які установки використовують для розділення повітря залежно від робочого тиску?
10. Напишіть хімічні реакції процесу конверсії метану для добування водню.

### **Завдання для самоконтролю**

1. Сировина хімічної промисловості – це:
  - а) природні матеріали;
  - б) напівпродукти;
  - в) відходи виробництва;
  - г) вода та повітря;
  - д) людські ресурси.
2. Визначте принцип збагачення сировини:
  - а) застосування сировини в концентрованому вигляді;
  - б) очищення сировини;
  - в) подрібнення сировини;
  - г) магнітна сепарація;
  - д) розведення сировини в розчинниках.
3. Повітря в хімічній промисловості застосовують насамперед як:
  - а) джерело добування хімічних реагентів;
  - б) теплоносії;
  - в) для перемішування, забезпечення флотації тощо;
  - г) розчинник;
  - д) всі відповіді правильні
4. Азот для отримання азото-водневої суміші добувають із:
  - а) води;
  - б) повітря;
  - в) природного газу;
  - г) нафти;
  - д) кам'яного вугілля..
5. Водень в промисловості добувають способом:
  - а) температурного розділення повітря;
  - б) конверсії метану;
  - в) конверсії метану і електролізу води;
  - г) спалювання метану;
  - д) всі відповіді правильні.

## **Розділ 4. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА АМОНІАКУ**

Як хіміко-технологічна система, технологія виробництва амоніаку включає два виробничих процеси:

1. Отримання азото-водневої суміші (АВС) (азото-водневої суміші:  $N_2 : 3H_2$ ).
2. Синтез амоніаку.

### **4.1. Загальна фізико-хімічна модель технології виробництва амоніаку**

#### **4.1.1. Отримання АВС з повітря та метану**

На першому етапі отримання АВС відбувається вилучення компонентів для синтезу газу із сировини, а саме водню  $H_2$  із метану та азоту  $N_2$  із повітря. На другому етапі проводиться додаткова очистка АВС від  $CO_2$  та  $CO$ , що є отрутою для каталізатора агрегату синтезу амоніаку та відбувається стиснення АВС до тиску, що відповідає умовам синтезу.

#### **4.1.2. Теоретичні основи синтезу амоніаку**

Синтез амоніаку протікає без утворення побічних продуктів і описується хімічним рівнянням



Синтез амоніаку – процес зворотний і протікає в праву сторону зі зменшенням об'єму і виділенням тепла. Це означає, що рівновага буде зміщуватись у праву сторону (в сторону утворення амоніаку), коли в системі підвищують тиск і знижують температуру.

Значення теплового ефекту при  $500^\circ C$  для різних тисків (вираховано за приведеним рівнянням) наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Тепловий ефект реакції за різних тисків

Тиск, МПа	0,1013	10,132	30,4	60,78	101,3
Q на 1 моль $\text{NH}_3$ , кДж	50,2	52,0	55,8	61,4	68,8

Залежність рівноважного виходу амоніаку від тиску і температури для АВС стехіометричного складу і як такої, що не містить домішок, приведений в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Вміст амоніаку в рівноважній суміші

Температура, °C	Вміст амоніаку (%) при тиску:	
	30,4 МПа	101,3 МПа
200	89,94	98,29
300	70,96	92,55
400	47	79,82
500	26,44	57,47
600	13,77	31,43
700	7,28	12,83

Дані таблиці свідчать про те, що для зміщення рівноваги в сторону отримання амоніаку необхідний високий тиск.

Синтез амоніаку без використання каталізаторів навіть при високих температурах протікає повільно.

В основному, синтез ведуть за температури 400-500° C і за участі твердих каталізаторів – заліза з промоторами (оксиди алюмінію, калію, кальцію і силіцію).

**Синтез амоніаку** – типовий гетерогенно-каталітичний процес, що протікає через чотири стадії:

1. Дифузія азоту та водню із газового об'єму до поверхні зерен каталізатора і всередину пор.

2. Активована (хімічна) адсорбція газів на каталізаторі.

3. Взаємодія азоту з воднем на поверхні каталізатора.

При цьому, відповідно до електронної теорії, азот приймає електрони від каталізатора, а водень віддає електрони каталізатору, поповнюючи їх недостатньо. В результаті

послідовно утворюються поверхневі хімічні сполуки: імід, амід та амоніак.

#### 4. Десорбція амоніаку і дифузія його в об'єм газової фази.

Стадією, що визначає процес, є стадія активованої адсорбції азоту.

Для високої та стабільної продуктивності установки синтезу амоніаку необхідно дотримуватись вимог:

- азото-воднева суміш має бути високого ступеня очистки;  $\text{CO} + \text{CO}_2$  до  $20 \cdot 10^{-4}\%$ ;
- співвідношення азот: водень витримувати як 1:3;
- витримувати оптимальну температуру процесу по довжині каталітичної зони;
- зниження вмісту амоніаку на вході в колону синтезу до 5%;
- досконала конструкція контактного апарата (колони синтезу).

У виробництві амоніаку використовують тиск від 10,13 до 101,3 МПа. Залежно від тиску розпізнають системи низького тиску (10,1-15,2 МПа), середнього тиску (25,3-60,8 МПа) та високого тиску (60,8-101,3 МПа). Найбільш широко вживаним є метод синтезу амоніаку при середньому тиску, при цьому успішно вирішуються питання виділення амоніаку при достатній швидкості процесу в контактному апараті.

Нині широкого розповсюдження набули процеси синтезу амоніаку при середніх тисках.

Залежність вмісту амоніаку в циркуляційний АВС над рідким амоніаком від температури та тиску може бути знайдена за емпіричною формулою

$$\lg C^* = 4,1856 + 5,9878/P - 1099,5/T, \quad (94)$$

де  $C^*$  – вміст амоніаку в АВС, об. %.

При визначенні оптимальних умов синтезу необхідно враховувати, що отримати максимальний вихід можливо лише за дуже високого тиску і температури, що ускладнене не лише з апаратної точки зору, оскільки на даний час апарати такого типу, які б витримували дане навантаження – відсутні, а й з хімічної, через проходження побічних реакцій компонентів АВС



із сталями. Можна вирішити задачу не так прямолінійно: не завдяки підвищенню прямих виходів за 1 прохід, а завдяки циркуляції АВС в замкнутому циклі при порівняно невисокому тиску і температурі із періодичним вилученням отриманого амоніаку. При цьому для підвищення ефективності каталізатора і загального ККД необхідно тримати реакцію, не доводячи її до стану рівноваги.

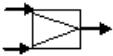


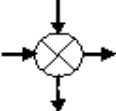


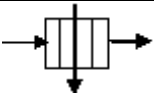

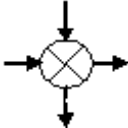
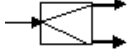
#### **4.2. Опис загальної функціональної схеми виробництва амоніаку**

Виробництво складається з таких основних етапів як: отримання азото-водневої суміші (АВС), очистки АВС, синтезу амоніаку, скраплення і відділення амоніаку та основних способів: конверсії метану (відбувається в конверторах метану), конверсії оксиду карбону (відбувається в конверторах оксиду карбону), промиванні синтез-газу розчином моноетаноламіну (відбувається в колонах з насадкою), каталітичного гідрування оксиду карбону (відбувається в контактному апараті), синтезу амоніаку (відбувається в колоні синтезу), скрапленні амоніаку (відбувається в конденсаторах, конденсаційних колонах) і розділенні амоніаку і циркуляційного газу (відбувається в сепараторах). Основним типовим процесом в цьому виробництві є хімічний. Функціональна і операторна схеми виробництва амоніаку наведені в таблицях 4.3 і 4.4.

Сучасні амоніачні виробництва – це комплекс декількох ХТС великої одиничної потужності. Це дає змогу знизити капіталовкладення, повніше утилізувати низько- і високопотенціальну теплоту процесу і тим самим знизити собівартість готової продукції.

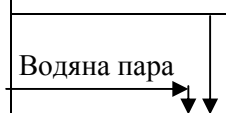
Таблиця 4.3

## Загальна операторна схема виробництва амоніаку

Процеси, що відбуваються	В яких апаратах	Технологічний оператор	Умовне позначення
1	2	3	4
Масообмінні	Колона синтезу амоніаку	Оператор змішування	
Гідромеханічні	Колона синтезу амоніаку	Оператор стиснення або розширення	
Хімічні	Колона синтезу амоніаку	Оператор хімічного перетворення	
Теплові	Водяний холодильник	Оператор теплообміну	
Масообмінні	Сепаратор	Оператор розділення	
Гідромеханічні	Циркуляційний компресор	Оператор стиснення або розширення	
Масообмінні	Циркулюючий компресор	Оператор мікрофазового газообміну	
Масообмінні	Сепаратор	Оператор розділення	
Теплові	Конденсаційна колона	Оператор теплообміну (нагрівання або охолодження)	
Масообмінні	Конденсаційна колона	Оператор розділення	

Таблиця 4.4

Загальна функціональна схема виробництва амоніаку

Процеси	Що відбувається	В яких апаратах		
Отримання азото-водневої суміші	Конверсія метану: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ Типовий процес – хімічний	Природний газ	Водяна пара	Повітря
		↓	↓	↓
		Конвертори метану		
		Водяна пара		
				
Очистка АВС	Конверсія оксиду вуглецю: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ Типовий процес – хімічний	Конвертор оксиду карбону(II)		
		↓		
		Башні з насадкою		
		↓		
		Контактний апарат		
	Каталітичне гідрування: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ Типовий процес – хімічний	↓		

продовження табл. 4.4

Синтез амоніаку	$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$	↓
	Типовий процес – хімічний	Колона синтезу
Скраплення і відділення амоніаку	Скраплення амоніаку	↓
	Типовий процес – гідромеханічний	Конденсатор, конденсаційна колона
	Розділення амоніаку і циркуляційного газу	↓
	Типовий процес – гідромеханічний	Сепаратори
		↓
		Амоніак

#### 4.3. Опис технологічної схеми виробництва амоніаку

Перша стадія синтезу амоніаку – стиснення АВС (азото-водневої суміші) до тиску, що відповідає умовам синтезу.

Друга стадія – додаткова очистка АВС від  $CO_2$ ,  $O_2$ , водяної пари, що є отрутами для каталізатора. Очищення здійснюється каталітичним способом в колоні перед каталізом при підвищеному тиску і температурі 300-350° С.

Третя стадія – АВС після стиснення та додаткового очищення поступає в колону синтезу.

Четверта стадія – видалення амоніаку з АВС, що досягається охолодженням температури від 0 до – 50° С, тиск 76-101,32 МПа, ефект вилучення 80-90%.

П'ята стадія – АВС після виділення амоніаку та змішування зі свіжим газом повертається в колону синтезу.

Схему процесу синтезу амоніаку наведено на рис. 13.

АВС під тиском не вище ніж 32,0 МПа надходить на установку синтезу амоніаку в лінію циркуляційного газу перед аміачним випарником. Для додаткового очищення азото-водневої суміші і покращення якості одержуваного амоніаку суміш після четвертого ступеня компресора проходить через

амоніачний випарник, в якому газ охолоджується до температури мінус 5-10° С і сепаратор, в якому проходить відокремлення сконденсованих масла і води.

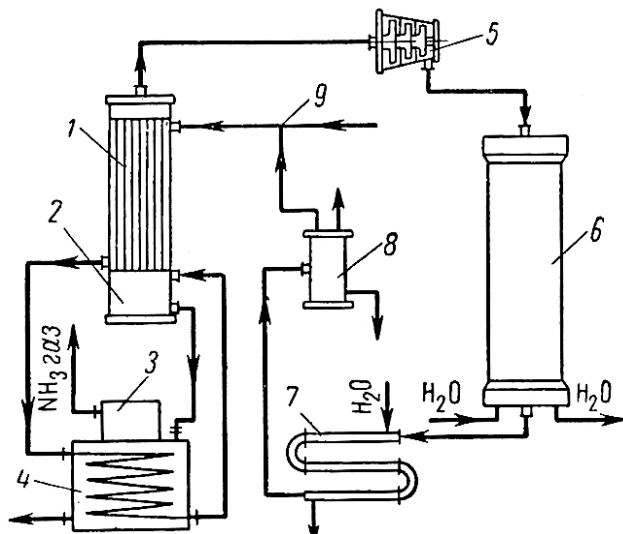


Рис. 13. Схема агрегату синтезу амоніаку:

1 – теплообмінник конденсаційної колони; 2 – сепаратор конденсаційної колони; 3 – сепаратор випарювання; 4 – випарник рідкого амоніаку; 5 – циркуляційний компресор; 6 – колона синтезу; 7 – водяний холодильник; 8 – сепаратор продувки; 9 – підвід свіжого газу

Далі очищена АВС змішується з циркуляційним газом на вході у випарник (4).

У випарнику суміш свіжого і циркуляційного газу охолоджується до температури мінус 5-10° С, амоніак в циркуляційному газі частково конденсується. Відокремлення сконденсованого амоніаку від газу проходить в сепараторі (8).

Циркуляційний газ з об'ємною часткою амоніаку не більше 5% проходить «холодний» теплообмінник, де підігрівається до температури не більше ніж 20° С завдяки теплообміну з циркуляційним газом, що надходить після

холодильника. Підігрітий газ подається на всмоктування відцентрових циркуляційних компресорів, які стискають циркуляційний газ до тиску не вище ніж 35,0 МПа.

Допустимий перепад тиску, що утворюється відцентровими компресорами, складає не вище ніж 3,0 МПа.

Циркуляційний газ далі проходить міжтрубний простір “гарячого» теплообмінника, підігрівається до температури не вище ніж 200° С зустрічним потоком газу після колони синтезу амоніаку.

Підігрітий газ надходить в колону синтезу, де під тиском не вище ніж 35,0 МПа і з температурою 360-550° С на залізному каталізаторі проходить реакція синтезу амоніаку.

В колону синтезу газ надходить трьома потоками: основним, верхнім і нижнім холодними байпасами. В насадку колони синтезу амоніаку циркуляційний газ на каталізаторну полицю поступає радіально.

Основний потік газу через заслінку подається в колону зверху, проходить по кільцевій щілині між корпусом колони і кожухом насадки і надходить в міжтрубний простір нижнього теплообмінника, де підігрівається зворотнім потоком газу після реакції до температури 340° С. На виході з теплообмінника підігрітий газ змішується з холодним потоком, що подається по нижньому холодному байпасу. Після змішування газ надходить в трубний простір верхнього теплообмінника. В трубному просторі верхнього теплообмінника газ підігрівається до температури 450-475° С.

Після теплообмінника газ надходить в центральну трубу, де знаходиться електропідігрівник потужністю 500 кВт. На виході з центральної труби нагрітий газ змішується із газом, який подається верхнім холодним байпасом. Після чого газ направляється в перший шар каталізатора і далі надходить в міжтрубний простір верхнього теплообмінника.

Після теплообмінника циркуляційний газ надходить в другий шар каталізатора. Пройшовши другий шар каталізатора, циркуляційний газ з об’ємною часткою амоніаку не більше 21,39% надходить в трубний простір нижнього теплообмінника. Після охолодження в теплообміннику циркуляційний газ з

температурою не вище 400° С виходить з колони.

Для управління температурним режимом колони синтезу встановлені заслінки з дистанційним управлінням на вході газу і на холодних байпасах. Температура у верхньому шарі каталізатора підтримується автоматично вузлом регулювання завдяки зміні подачі кількості газу по верхньому холодному байпасу.

Температура всередині колони синтезу в шарах каталізатора регулюється подачею газу по основному ходу за допомогою заслінок. За допомогою термопар, які встановлені всередині колони синтезу, ведеться контроль температур в шарах каталізатора.

Контроль температури корпусу колони синтезу ведеться за допомогою контактних термопар. Температура корпусу не повинна перевищувати 220° С. Навантаження на колону синтезу проводиться зміною об'ємної швидкості газу в колоні за допомогою байпасування частини газу через клапан з дистанційним управлінням.

Після колони синтезу циркуляційний газ з температурою не вище ніж 400° С послідовно проходить ряд ступенів охолодження. Проходячи через котел-утилізатор, газ охолоджується до температури не вище ніж 200° С з утворенням пари під тиском 3,8 МПа (38,0 кгс/см<sup>2</sup>). З «гарячого» теплообмінника газ виходить із температурою не вище ніж 90° С і надходить в повітряні холодильники, де охолоджується до температури не вище ніж 60° С. Вода для живлення котла-утилізатора з температурою не вище ніж 70° С подається насосом.

Водяний холодильник знижує температуру газу до 40° С. В амоніачному випарнику температура знижується до мінус 5-10° С. Внаслідок охолодження газу в холодильнику і випарнику із газу конденсується рідкий амоніак, який, відповідно, відділяється в сепараторах.

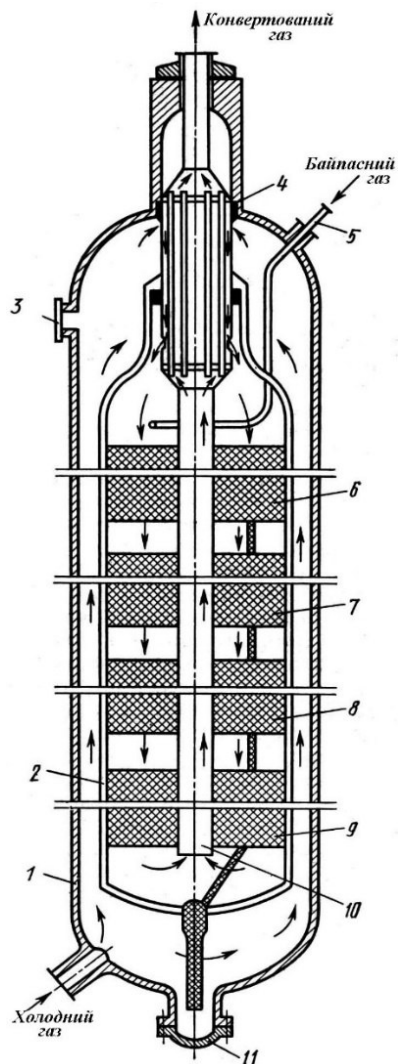


Рис. 14. Схема чотириполичної колони синтезу амоніаку під середнім тиском:

- 1 – корпус колони; 2 – корпус каталізаторної коробки; 3 – аварійний люк; 4 – трубчастий теплообмінник; 5 – патрубок введення байпасного газу; 6-9 – полиці з каталізатором; 10 – центральна труба; 11 – люк для розвантаження каталізатора



Видача газоподібного амоніаку, танкових і продувних газів

Під час дроселювання рідкого амоніаку від тиску 32,0 МПа (320,0 кгс/см<sup>2</sup>) до тиску 1,8 МПа (18,0 кгс/см<sup>2</sup>) в збірнику проходить виділення танкових газів, розчинених в рідкому амоніаку.

Із збірника через вузол регулювання тиску виводяться танкові гази, змішуються з газом постійної продувки агрегату і під тиском 1,8 МПа (18,0 кгс/см<sup>2</sup>) видаються на виробництво амоніаку водного.

Відмиті танкові і продувні гази з об'ємною часткою амоніаку не більше 0,3% можуть повертатися, в разі потреби, назад в цех в змішувач з подальшим спалюванням їх в печах первинного риформінгу.

Тиск в системі циркуляційного газу підтримується автоматично регулювальним клапаном скиданням інертних газів з газами продувок після холодильника-конденсатора. Також передбачена можливість видачі продувних газів через вузли в установку виділення водню.

Газоподібний амоніак після амоніачних випарників відокремлюється від крапель рідкого амоніаку в сепараторі і направляється на переробку.

У виробництві амоніаку є постійні і періодичні викиди газів в атмосферу, а також викиди, викликані порушенням технологічного режиму. Постійно в атмосферу скидаються димові гази із трубчастої печі, підігрівача природного газу, а також через факельні установки. На спалювання у факельну установку направляються гази, які скидаються при запуску агрегату і при порушеннях технологічного режиму. Постійно скидаються в атмосферу карбон(IV) оксид, а також гази із запобіжних клапанів. Висоту труб для викиду димових газів і вуглекислого газу визначають на основі допустимого вмісту компонентів в приземному шарі населеного пункту, розміщеного поблизу заводу.

Мінімальна величина санітарно-захисної зони від аміачного виробництва складає 1000 м.

### Збір та видача рідкого амоніаку споживачу

Рідкий амоніак, відокремлений від циркуляційного газу, збирається в сепараторах. Із сепараторів рідкий амоніак проходить магнітні фільтри 2, де очищується від каталізаторного пилу, і через регулятори рівня рідкого амоніаку в сепараторах під тиском 1,8 МПа надходить в збірник рідкого амоніаку.

Для запобігання попадання циркуляційного газу високого тиску в збірник рідкого амоніаку і виведення його з ладу під час аварійного зниження рівня рідкого амоніаку в сепараторах нижче 15% на лінії видачі амоніаку передбачені відсікачі.

Для запобігання попадання рідкого амоніаку в циркуляційні компресори і виведення їх з ладу при аварійно високому рівні рідкого амоніаку в сепараторах вище 75% передбачена аварійна зупинка відцентрових циркуляційних компресорів.

Рідкий амоніак із збірника через вузол регулювання рівня двома паралельними лініями видається на склад рідкого амоніаку.

У випадку високого рівня амоніаку в збірнику (80%) передбачена автоматична видача амоніаку через вузол в аварійне сховище на складі рідкого амоніаку. Живлення рідким амоніаком амоніачних випарників проводиться із складу або із лінії від збірника.

Дренажі з усіх сепараторів, випарників, вузлів регулювання і трубопроводів під'єднані до дренажного колектора, який з'єднаний з збірником амоніачних продувок. Амоніак збирається в збірнику, періодично видається на склад під тиском продувних газів. Випарник періодично очищується від залишків масла та води дренажуванням в збірник амоніачних продувок.

#### **4.4. Фізико-хімічна характеристика процесу отримання амоніачної води**

##### **4.4.1. Наявні методи виробництва готової продукції, їх коротка характеристика. Вибір методу, його переваги**

З наявних методів виробництва амоніачної води можна виділити 4 основних:

1) Отримання амоніачної води способом змішування рідкого амоніаку без його випаровування з водою здійснюється в спеціальній системі змішування при тиску, що перевищує тиск насиченої пари амоніаку при його температурі зберігання та тиск насиченої пари амоніаку при температурі поглинання води. При температурах 15-20° С робочий тиск перевищує 1 МПа, що є основним недоліком способу. Для подачі в змішувач як води, так і рідкого амоніаку необхідно використовувати відповідні насоси, що пов'язано з витратою електроенергії.

2) В реакторі для безперервного отримання амоніачної води, в якому концентрований рідкий амоніак при температурі -20...+35° С і тиску 0,14-1,55 МПа безперервно контактує з водою, причому амоніак впорскують зі швидкістю 0,15-2,5 м/с, а воду подають зі швидкістю 0,05-6,7 м/с. Контакт протікає при тиску 0,105-0,76 МПа та температурі -5...+85° С.

Цей спосіб також є енергоємним. Для проведення процесу при малому тиску 0,105 МПа необхідно підтримувати температуру -5, що вимагає значних витрат холоду. При відведенні теплоти від змішування компонентів охолоджувальною водою температура процесу складе 55-85° С при тиску 0,44-0,76 МПа. В цьому випадку не потрібен холод, а також витрачається електроенергія на привід насосів, що подають амоніак і воду в апарат змішування.

Іншим недоліком такого способу є необхідність наявності додаткового обладнання для поглинання газоподібного амоніаку, що виділяється з ємностей рідкого амоніаку і амоніачної води при їх заповненні.

3) Газоподібний амоніак з колектора окремими лініями через ручні засувки подають в кубову частину абсорбційних

колон, де поглинається до 70% газоподібного амоніаку, що надходить у колону. Амоніак, що не поглинувся, проходить 10 ковпачкових тарілок, на які подається хімічно очищена вода, де і відбувається остаточне поглинання амоніаку. На восьму тарілку також надходить газоподібний амоніак з лінії газової подушки сховищ амоніачної води з тиском 6,65-20 кПа, зі збірника амоніачної води - і амоніак, витиснений при заповненні залізничних і автомобільних цистерн амоніачною водою, а також амоніак, що скидається з рукавів естакад наливу рідкого амоніаку.

4) Танкові і продувні гази надходять в нижню частину колони танкових і продувних газів, в якій є 20 сітчастих тарілок, на кожній з них встановлені змійовики, у які подається оборотна вода для охолодження. На верхню тарілку насосами подається хімічно очищена вода із збірника або амоніак водний з масовою часткою амоніаку не більше 4% із збірника під тиском не нижче 1,8 МПа і з температурою не вище 30° С; за таких умов газоподібний амоніак абсорбується.

Утворений амоніак водний стікає в нижню частину колони і через вузол регулювання рівня амоніаку водного технічного в колоні надходить в холодильник, де охолоджується оборотною водою до температури не вище 45° С, і далі надходить в сховище амоніаку водного технічного або в збірник амоніаку водного технічного, а також може подаватися на установку розгонки амоніаку водного технічного. Відмиті від амоніаку танкові і продувні гази надходять з колони в котельний цех.

Такий спосіб (4) є найбільш доцільним, тому що:

1) проводиться санітарна очистка танкових і продувних газів від сполук амоніаку;

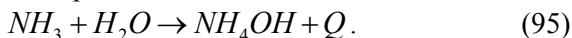
2) забезпечуються умови застосування танкових і продувних газів та виділення водню як палива (замість природного газу) для котлів котельного цеху;

3) отримання амоніаку водного технічного концентрацією 25%.

#### 4.4.2. Опис установки виробництва амоніаку водного технічного

##### 4.4.2.1. Під атмосферним тиском (0,10325 МПа)

Амоніак водний технічний одержується способом поглинання газоподібного амоніаку хімічно очищеною водою в абсорбційних колонах за реакцією



Ця реакція є екзотермічною, тобто протікає з виділенням тепла.

Газоподібний амоніак з мережі підприємства під тиском не вище 0,3 МПа (3,0 кгс/см<sup>2</sup>) надходить на регулювальний вузол, де регулюється клапаном і знижується до тиску 0,069 МПа (0,69 кгс/см<sup>2</sup>) і надходить в колектор низького тиску. З колектора низького тиску окремими лініями через ручні засувки газоподібний амоніак подається в кубову частину абсорбційних колон. В кубовій частині поглинається до 70% газоподібного амоніаку. Решта газоподібного амоніаку поглинається, проходячи послідовно 10 ковпачкових тарілок, які розміщені над кубовою частиною колони. На кожній тарілці встановлені змійовики, в які подається оборотна вода для відведення теплової енергії, що виділяється при реакції абсорбції, тобто для охолодження. На восьму тарілку надходить газоподібний амоніак з лінії газової «подушки» сховищ амоніаку водного технічного і амоніак, витиснений під час заповнення залізничних і автомобільних цистерн амоніаком водним, а також амоніаком, що скидається зі шлангів естакад наливу рідкого амоніаку в залізничні і автомобільні цистерни. Також є можливість подавати на восьму тарілку амоніак водний з масовою часткою амоніаку 4% із збірника. Зверху колони на тарілки подається хімічно очищена вода, яка абсорбує амоніак. На першу тарілку надходять продувні гази з установки розгонки амоніаку водного технічного з об'ємною витратою не більше 10,25 м<sup>3</sup>/год.

У разі порушення роботи установки розгонки амоніаку водного технічного відсікачем перекивається подача газів на

першу тарілку з одночасним відкриттям відсікача на колекторі низького тиску.

Кількість амоніаку і хімічно очищеної води подається у співвідношенні 1:3. Хімічно очищена вода надходить з мережі підприємства по двох колекторах під тиском не нижче 0,2 МПа і з температурою не вище 30° С. Подача хімічно очищеної води регулюється автоматично клапаном залежно від кількості амоніаку, що подається в абсорбційну колону. Непоглинуті інертні гази скидаються через свічку в атмосферу.

Одержаний амоніак водний з верхньої точки кубової частини колони самопливом стікає в збірник амоніаку водного технічного. Рівень амоніаку водного технічного в збірнику регулюється клапаном, який встановлений на лінії нагнітання насосів амоніачної води.

Із збірника амоніак водний насосами відкачується в сховища. Сховища амоніаку водного технічного забезпечені дистанційними вимірювачами рівня. Самописні прилади, що показують рівень, знаходяться на щиті керування ЦПУ. Із сховищ амоніак водний насосами подається на естакади наливання амоніаку водного технічного в залізничні і автомобільні цистерни.

#### **4.4.2.2. Під тиском 1,6 МПа**

Танкові і продувні гази через електрозасувку надходять в нижню частину колони танкових і продувних газів або залежно, яка в роботі. Для відведення тепла в колоні на 20 сітчастих тарілках розміщені змійовики-холодильники.

На верхню тарілку колони насосами подається очищена вода із збірника з тиском до 2,1 МПа (21 кгс/см<sup>2</sup>) і температурою не вище 30° С. За таких умов газоподібний амоніак, який є в танкових продувних газах, абсорбується.

Утворений амоніак водний стікає в нижню частину колони і через вузол регулювання рівня в колоні надходить в холодильник, де охолоджується до температури не більше 45° С і далі надходить в сховище амоніачної води, звідки насосами

подається на естакади наливу в залізничні і автомобільні цистерни. Оптимальне навантаження колони продувними газами – 5-15 тисяч м<sup>3</sup>/год.

Тиск в колонах танкових і продувних газів підтримується автоматично регулюючим клапаном. Відмиті від амоніаку танкові і продувні газу з колони надходять в сепаратор, де відділяється віднесена крапельна волога. З сепаратора танкові газу надходять в колектор і направляються в котельний цех. При підвищенні тиску в сепараторі вище встановленого автоматично відкривається регулюючий клапан на лінії викиду відмитих танкових і продувних газів і скидає газ в атмосферу. Крапельна волога стікає в нижню частину сепаратора і звідти виводиться в збірник амоніачної води. Щоб запобігти потраплянню вологи в колектор відмитих танкових і продувних газів, на сепараторі передбачено блокування по рівню в сепараторі.

Також передбачений трубопровід для прийому амоніачної води з установки виділення водню. Трубопровід врізається в лінію після прийому амоніачної води з танкових та абсорбційних колон в сховища. Для контролю концентрації амоніачної води, яка надходить з цеху, на даному трубопроводі встановлена точка відбору проби для проведення аналізу амоніачної води.

#### **4.5. Окисно-відновні та кислотно-основні властивості амоніачної води**

Амоніак водний технічний одержується поглинанням газоподібного амоніаку очищеною водою в абсорбційних колонах.

Така реакція є екзотермічною, тобто протікає з виділенням тепла. З точки зору М. Усановича, що характеризує рідину як кислоту або основу, що має кислотно-відновлювальні властивості, амоній гідроксид – це основа, що приєднує протон та відщеплює електрон. Тому для цієї системи необхідно розглядати параметри, які характеризують окисно-відновні та кислотно-основні властивості, а саме *pH* та *Eh*, а також

встановити залежність цих показників від концентрації амоніачної води.

Враховуючи актуальність цього питання, було досліджено окисно-відновні та кислотно-основні властивості, технічні розчини системи амоніачної води та розглянуто їх в рамках теорії кислот та основ М.І. Усановича: «Кислота – часточка, яка може відщеплювати катіони, включати протон чи приєднувати аніони, включаючи електрон; основа – часточка, яка може приєднувати протон та інші катіони чи віддавати електрон та інші аніони», яка пов’язує окисно-відновні та кислотно-основні процеси.

В процесі досліджень було проведено вимірювання значень рН та Eh (див. табл. 4.5) амоніачної води за вказаним переліком із застосуванням таких методів досліджень, як рН - метрія (за допомогою універсального йонометру ЕВ-74) та побудовано графік залежності рН та Eh від концентрації  $\text{NH}_3$ , зображений на рис. 15.

Таблиця 4.5

Показники рН та Eh досліджуваних розчинів заданої концентрації

№, з/п	Концентрація $\text{NH}_3$ , %	рН	Eh, мВ
1	25	13,5	-150
2	12,5	13,35	-130
3	10	13,15	-125
4	8,3	12,9	-120
5	6,25	12,75	-100
6	5	12,6	-75
7	4,2	12,5	-70
8	2,5	12,35	-50
9	1	12,2	+5

Амоній гідроксид можна охарактеризувати як основу, що приєднує протон та відщеплює електрон





Таким чином, на підставі теорії М. Усановича можна обґрунтувати кисло-окиснювальне водне середовище гідроген пероксиду (рН = 7,5; Eh = +120) і лужно-відновлювальне середовище амоніачної води в залежності від концентрації (рН = 12,7; Eh = -120).

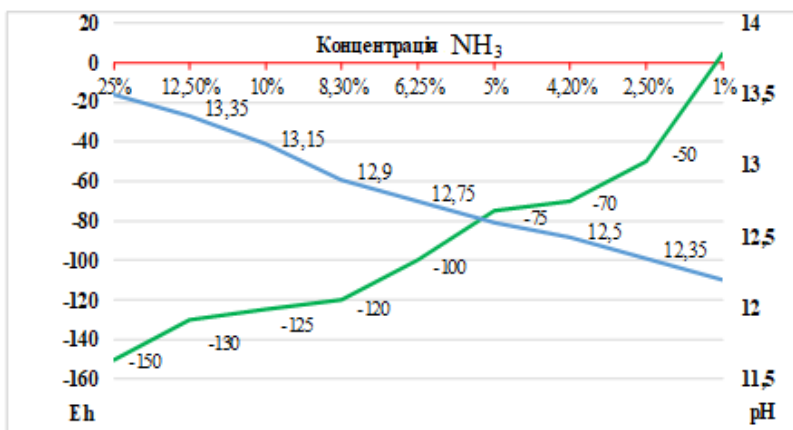


Рис. 15. Графік залежності величин рН та Eh від концентрації NH<sub>3</sub>

Наявність визначеної залежності між значеннями  $\Delta\text{pH}$  та  $\Delta\text{Eh}$  амоніачної води вказує на можливість використання цих вимірювань для оцінки її концентрації і розрахунку навантаження амоніаку в абсорбційній колоні танкових та продувних газів.

#### 4.6. Контроль і автоматизація агрегату синтезу амоніаку

Найвищим рівнем автоматизації характеризується агрегат синтезу амоніаку, що працює на енерготехнологічній схемі потужністю 1360 т/д.

Відповідно до розробленої схеми автоматизованої системи управління виробництвом (АСУВ) управління всіма стадіями виробництва, а також і синтезу амоніаку йдуть від центрального пульта управління (ЦПУ). Запуск агрегату, керування його

роботою і зупинка здійснюються із ЦПУ. Тут знаходяться прилади, що регулюють найважливіші параметри процесу, ряд технологічних показників регулюється періодично. На всіх потоках, що впливають на хід технологічного процесу, встановлені автоматичні регулятори, що підтримують задані значення витрат, тисків, температур, рівнів та інше. Оператор із ЦПУ дистанційно може змінити будь-який регульований параметр. На мнемосхемах і світлових табло вказуються відхилення параметрів від норм технологічного режиму, що дозволяє оператору вчасно прийняти необхідні рішення.

Для забезпечення надійності є система блокувань і аварійного захисту. Так, наприклад, у разі вимикання електроенергії запірнорегулюючі клапани переводяться в положення, яке допомагає попередити аварію. Найважливіші вузли автоматичного регулювання показані на рис. 16.

Склад свіжого газу і його кількість залежать від роботи попереднього агрегату. Спочатку, коли каталізатор зберігає високу активність, АВС переробляється в амоніак при тиску нижче запроектованого. Коли каталізатор старіє, тиск зростає до запроектованого і надалі продуктивність колони синтезу буде знижуватись. Найважливішим об'єктом регулювання є підтримання оптимальних температур в зоні каталізатора за допомогою регулятора  $P_1$ , встановленого на байпасній лінії, який стабілізує температуру на вході в колону синтезу ( $185-190^{\circ}\text{C}$ ).

Регулятори  $P_2$ ,  $P'_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$ ,  $P_5$  підтримують на оптимальному рівні температуру газу на вході в кожен з чотирьох шарів каталізатора. Рівні рідкого амоніаку в сепараторі, конденсаційній колоні і в міжтрубному просторі випарника підтримуються на заданому рівні автоматично з допомогою регулятора  $P_6$ , встановленого на трубопроводі рідкого амоніаку, що подається у випарювач з корекцією за температурою циркуляційного газу після випарювання і з допомогою регуляторів  $P_8$  і  $P_7$ , встановлених на виході рідкого амоніаку з сепаратора і конденсаційної колони. У випадку спорожніння сепаратора і сепараційної частини конденсаційної колони газ високого тиску може потрапити в збірники рідкого амоніаку і в

амоніачні комунікації, що не розраховані на цей тиск, тому передбачена попереджувальна сигналізація перед мінімумом і аварійна сигналізація при досягненні мінімального рівня рідкого амоніаку.

Також є захисне блокування, яке спрацьовує при досягненні мінімального рівня рідкого  $\text{NH}_3$  в цих апаратах з включенням відсікачів на лінії виходу рідкого амоніаку з них. При досягненні максимального рівня рідкого амоніаку в сепараторі чи конденсаційній колоні для попередження гідравлічного удару внаслідок перекиду рідкого амоніаку в лінії газу високого тиску передбачено скид рідкого амоніаку по резервній лінії, де відкриваються відсікаючі клапани. Для більшої надійності цих вузлів, для регулювання встановлюються по два датчики і по два регулюючих і відсікаючих клапани.

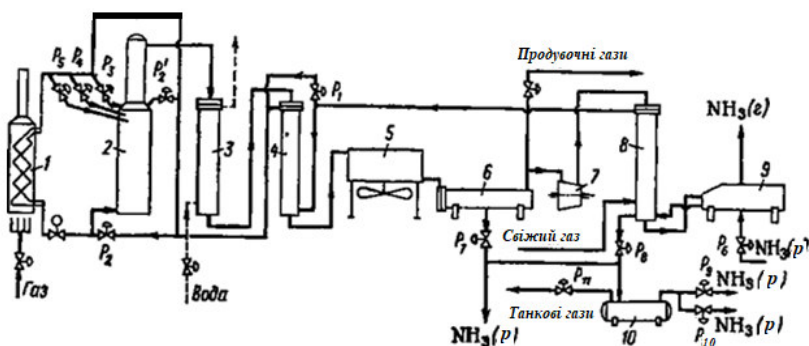


Рис. 16. Схема агрегату синтезу амоніаку:

- 1 – газовий підігрівник; 2 – колона синтезу; 3 – підігрівач води;
- 4 – виносний теплообмінник; 5 – повітряний холодильник;
- 6 – сепаратор; 7 – циркуляційний компресор; 8 – конденсаційна колона; 9 – випарник; 10 – збірник рідкого амоніаку;
- $P_1, P_2, P_3, P_4, P_5$  – регулятори температур;  $P_6, P_7, P_8, P_9, P_{10}$  – регулятори рівня;  $P_{\text{ц}}$  – регулятор тиску

Для захисту циркуляційного компресора від можливого гідравлічного удару у разі потрапляння в азотоводневий компресор рідкого амоніаку встановлене захисне блокування,

що діє у випадку переповнення сепаратора рідким амоніаком, при якому компресор зупиняється.

У збірниках рідкого амоніаку за допомогою регулятора  $P_9$ , що змінює подачу амоніаку на склад, підтримується рівень, а регулятором  $P_{11}$  регулюється тиск на лінії подачі танкових газів в апарати вловлювання амоніаку для запобігання переповнення збірника рідким амоніаком; при максимальному рівні у ньому рідини регулятор  $P_{10}$  передає амоніак в аварійне сховище складу.

На установці вловлювання амоніаку з танкових і продувних газів відбувається регулювання рівня рідкого амоніаку в конденсаційній колоні, в сепараторі і випарниках, а також наявні захисні блокування і сигналізації аналогічні описаним раніше установкам. Для підтримки в циркуляційному газі бажаної концентрації інертних домішок після конденсаційної колони, продувних газів, встановлений регулятор витрат. Безперервно, з допомогою газоаналізатора, ведеться контроль за вмістом  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  в свіжому газі;  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  і  $Ar$  – в газі перед колоною синтезу і за вмістом  $NH_3$  – в газовому потоці після колони; також безперервно контролюється перепад тиску в колоні синтезу і нагріванні води. Якщо він досягне 1.9 МПа, що набагато перевищує норму, то йде сигнал, і компресор зупиняється; аналітичним контролем встановлюється відсутність водню в газоподібному амоніаку після випарювання і амоніаку у воді після нагрівання води. Це є свідченням того, що витоку газу високого тиску немає.

При роботі пускового підігрівача подається сигнал у випадку згасання полум'я в пальнику чи підвищенні температури стінки змієвиків вище допустимої. Якщо температура корпусу колони синтезу перевищить допустиму, також подається сигнал.

## **4.7. Характеристика відходів процесу синтезу амоніаку**

### **4.7.1. Характеристика відходів стадії синтезу амоніаку з розрахунком загальної балансової схеми матеріальних потоків в системі «Колона синтезу – навколишнє середовище»**

Основою методики оцінки фактичної дії на навколишнє середовище (НС) є складання і аналіз загальних балансових матеріальних потоків або окремих їх компонентів (вода, компоненти вихідної сировини і матеріалів, особливо небезпечні і інші речовини) як для всього виробництва (джерела впливу на НС) в цілому, так і для окремих його складових (виробничі підрозділи, основні технологічні процеси, враховуючи процеси очистки стічних вод, газових викидів, знешкодження, розміщення або переробки відходів).

Метод складання матеріальних балансів є, ймовірно, найбільш цінним з тих, які існують серед методів визначення масштабу проблеми забруднення: він дає можливість визначати проблеми контролю забруднення, ефективність і можливі наслідки запропонованих заходів з охорони НС.

Складання і аналіз системи матеріальних балансів дозволяє оцінити не тільки фактичну дію на НС (організовану і неорганізовану) і її складові (викиди, скиди, невикористовувані відходи) з виробництва в цілому, але і дію окремих джерел скиду і викиду забруднюючих речовин і види відходів.

Виходячи з цього, можна скласти балансову схему матеріальних потоків у відділенні синтезу амоніаку в системі «Колона синтезу амоніаку – навколишнє середовище». Основні відходи стадії синтезу амоніаку наведені в табл. 4.6.

*Азот* – викид, який утворюється в результаті регенерації силікагелю, невикористовувані відходи, які скидаються в атмосферу, неконтрольовані, організовані, регульовані відходи, кількість яких можна визначити.

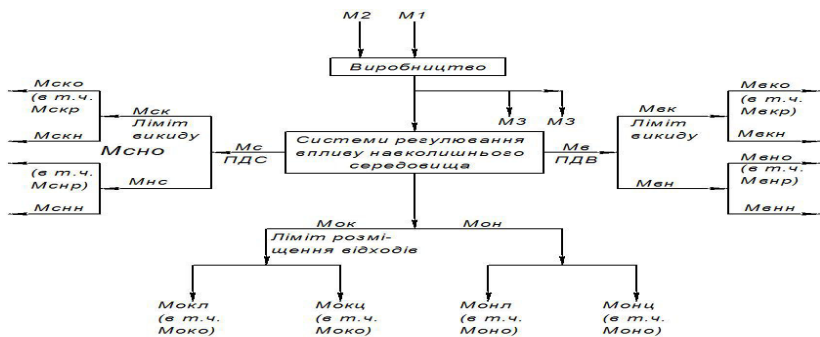


Рис. 17. Загальна балансова схема матеріальних потоків в системі виробництва – навколишнє середовище:

$M_1$  – основна сировина і матеріали;  $M_2$  – допоміжна сировина, матеріали, реагенти;  $M_3$  – основна продукція;  $M_5$ - $M_4$  – забруднюючі речовини і невикористовувані відходи;  $M_5$  і  $M_6$  – скиди і викиди забруднюючих речовин, а  $HC$  (їх фактична кількість);  $M_{вк}$  і  $M_{вн}$  – контрольовані і неконтрольовані викиди забруднюючих речовин;  $M_{ско}$  – організовані контрольовані скиди забруднюючих речовин (контрольовані і неконтрольовані);  $M_{скр}$  і  $M_{скн}$  – регульовані (організовані) і неорганізовані (нерегульовані) контрольовані викиди забруднюючих речовин;  $M_{сно}$  – організовані неконтрольовані викиди забруднюючих речовин (регульовані і нерегульовані);  $M_{снр}$  і  $M_{снн}$  – регульовані (організовані) і неорганізовані (нерегульовані) неконтрольовані викиди забруднюючих речовин;  $M_{вко}$  – організовані контрольовані викиди забруднюючих речовин (регульовані і нерегульовані);  $M_{вкр}$  і  $M_{вкн}$  – регульовані (організовані) і неорганізовані (нерегульовані) неконтрольовані викиди забруднюючих речовин;  $M_{вно}$  – організовані неконтрольовані викиди забруднюючих речовин (регульовані і нерегульовані);  $M_{внр}$  і  $M_{внн}$  – регульовані (організовані) і неорганізовані (нерегульовані) контрольовані викиди забруднюючих речовин;  $M_o$  – невикористовувані відходи, які утворюються на виробництві (фактична їх кількість);  $M_{ок}$  і  $M_{он}$  – контрольовані і неконтрольовані невикористовувані відходи;  $M_{окл}$  – контрольовані невикористовувані відходи, які розміщені на промислових площадках (організовані і неорганізовані локальні розміщення);  $M_{окц}$  – контрольовані невикористовувані відходи, розміщені на централізованих полігонах і звалищах (організовані і неорганізовані розміщення);  $M_{онл}$  – неконтрольовані невикористовувані відходи, розміщені на промислових площадках (організовані і неорганізовані локальні розміщення);  $M_{онц}$  – неконтрольовані невикористовувані відходи, розміщені на централізованих полігонах і звалищах;  $M_{око}$  і  $M_{оно}$  – організовано розміщені контрольовані і неконтрольовані невикористовувані відходи; ПДС і ПДВ – нормативи гранично-допустимих викидів і скидів; ліміти скидів, викидів і розміщення відходів – встановлені ліміти на момент складання балансової схеми

*АВС* – відходи, які вміщують забруднюючі речовини, які частково використовуються для виробництва амоніачної води, і контрольовані відходи, оскільки скидаються в певній кількості, регульовані, тому що можна визначити їх кількість, і організовані відходи, які утворюються в результаті скраплення амоніаку.

*Масло і вода* – невикористовувані відходи, які утворюються в результаті додаткового очищення АВС від оливи, неконтрольовані, нерегульовані, оскільки їх кількість невідома, але є організованими.

*Танкові гази* – використовувана речовина, яка використовується для виробництва амоніаку, організовані, частково регульовані, неконтрольовані відходи, кількість яких невідома і які утворюються в результаті збереження амоніаку.

Таблиця 4.6

Характеристика відходів стадії синтезу амоніаку

Відходи	м <sup>3</sup> /рік	Характеристика відходів	Операція
1	2	3	4
Азот (N <sub>2</sub> )	34,07	Забруднююча речовина, невикористовувані відходи, неконтрольовані, організовані, регульовані відходи	Регенерація силікагелю
Масло	–	Невикористовувані, неконтрольовані, нерегульовані, організовані відходи	Для додаткового очищення АВС
Вода	–	Невикористовувані, неконтрольовані, нерегульовані, організовані відходи	Для додаткового очищення АВС

продовження табл. 4.6

1	2	3	4
ABC:  - інертні гази  - амоніак  - метан	6008	Забруднююча речовина, частково використовувані відходи, контрольовані, регульовані, організовані відходи	
	—	Забруднююча речовина, невикористовувані, неконтрольовані, організовані, нерегульовані відходи	Виводиться після скраплення амоніаку
	41 610	Забруднююча, використовувана речовина, організовані, частково регульовані, контрольовані відходи	
	550610	Використовувана речовина, організовані, частково регульовані, контрольовані відходи	
Танкові гази	—	Використовувана речовина, організовані, частково регульовані, контрольовані відходи	Виводиться в результаті збереження амоніаку
Нерозчинні гідроксо- сполуки заліза	—	Невикористовувана речовина, нерегульовані, неконтрольовані, неорганізовані відходи	Виводиться після котла- утилізатора
Солі Na і Mg	—	Невикористовувана речовина, нерегульовані, неорганізовані, неконтрольовані відходи.	



АВС як викид складається з наступних викидів:

- *інертні гази* – речовини, які викидаються в атмосферу разом з АВС, невикористовувані, а в циклі синтезу амоніаку займають об'ємний простір, є неконтрольованими відходами, кількість яких невідома, організовані, нерегульовані відходи, які можна віддавати на переробку для виділення криптону і ксенону;

- *амоніак* – забруднююча, використовувана речовина, з якої виробляють амонійну воду, організовані, частково регульовані відходи, кількість яких можна визначити, контрольовані відходи;

- *метан* – використовувана речовина, яка йде на спалювання як паливо, організовані, частково регульовані відходи, кількість яких можна визначити, контрольовані відходи.

*Нерозчинні гідроксосополики Феруму* – невикористовувана речовина, яка виводиться після котла-утилізатора, нерегульовані, неконтрольовані, неорганізовані відходи, кількість яких відома. Навіть якщо на установку водопідготовки подається вода після пом'якшення, а не знесолена вода, то в котлі-утилізаторі утворюється за один рік 70 кг сполук Феруму. Для утилізації сполук Феруму використовують найбільш традиційні методи, такі як додавання до цементу вапна, полімеризація з карбамід-формальдегідними смолами, сплавлення із склоутворюючими сполуками.

*Солі Na і Mg* – невикористовувана речовина, яка виводиться після котла-утилізатора і руйнує його, нерегульовані, неорганізовані, неконтрольовані відходи, кількість яких невідома.

На підставі розгляду балансової схеми матеріальних потоків у відділенні синтезу амоніаку в системі «Колона синтезу амоніаку – навколишнє середовище» можна зробити висновок, що у відділенні синтезу амоніаку наявні відходи, які утилізуються частково, або не утилізуються. З АВС та танкових газів утилізується амоніак і метан. З амоніаку виготовляють амоніачну воду, а метан використовується як паливо.

До неутилізованих відходів відносяться інертні гази, масло, солі Na і Mg, сполуки Fe. Тому надалі розглядаємо можливі методи утилізації, ліквідації і стабілізації відходів.

#### **4.7.2. Виділення криптону і ксенону з продувних газів**

Криптон і ксенон застосовуються, головним чином, в світлотехніці, медицині, ядерній фізиці, лазерній техніці тощо. Вони знаходяться в земній атмосфері в дуже незначних кількостях (0,00014% Kr і 0,000088% Xe) і при криогенному розділенні повітря відповідно до своїх фізичних властивостей збираються в рідкому кисні. Технологія видалення цих газів із кисню доволі складна і багатоступенева, що пов'язано не тільки з їх низькою концентрацією, але і з тим, що разом з криптоном, ксеноном і киснем збираються горючі домішки, які знаходяться в повітрі. Це збільшує вибухонебезпечність процесу і ускладнює схему.

Тому особливий інтерес являє виділення криптону і ксенону з продувних газів виробництва синтетичного амоніаку (Kr і Xe попадають у синтез-газ з повітрям). На багатьох заводах, які виробляють амоніак, побудовані установки криогенного розділення продувних газів з отриманням чистого аргону, водневої і метанової фракції; останній повертається в цикл синтезу амоніаку. Криптон і ксенон, які концентруються в метановій фракції, до нашого часу не використовувались. Результати аналізу проб метанової фракції, розділення продувних газів на ПрАТ «РІВНЕАЗОТ» показали, що вміст криптону в ній складає  $0,02511 \text{ кг/м}^3$ , ксенону у 2 рази вище ніж у повітрі –  $0,001581 \text{ кг/м}^3$ .

Були виконані необхідні дослідження і запропоноване необхідне апаратно-технічне оформлення процесу отримання стандартної криптоно-ксенонової суміші (99,5% (Kr + Xe)) із метанової фракції, розділення продувних газів синтезу амоніаку, основане на низькотемпературній ректифікації в насадкових колонах. За цією технологією можна отримати  $476,16 \text{ м}^3$  криптону і ксенону (із вартістю чистих продуктів понад 595200 грн) на кожні 496000 т амоніаку.

Енерговитрати на одиницю продукції становлять в 7 раз менше порівняно із затратами в способі виділення Kr і Xe з кисню на великих установках розділення повітря. Фізичні властивості ксенону такі, що при ректифікації метанової фракції він цілком переходить у потік, збагачений криптоном, що дозволяє експериментальне дослідження обмежити сумішами метан – криптон. Враховуючи масштаби виробництва і специфіку завдання, яка зводиться до виділення криптону і ксенону з його дуже розбавлених розчинів у метані, за основу прийняли метод низькотемпературної ректифікації в насадкових колонах, заповнених високоефективною насадкою. Рекомендується використовувати регулюючу рулонну насадку з металеві сітки. Відповідно до температурних умов ректифікації матеріалом насадок може бути латунь або нержавіюча сталь.

На рис. 18 зображена принципова технологічна схема вузла виділення криптону і ксенону з метанової фракції.

Газоподібна метанова фракція, яка виходить з установки розділення продувного газу, направляється через теплообмінник 1 і змішувик, розміщений в кубі колони першого ступеня 2, на живлення цієї колони. Метан, який виходить зверху колони 2, вільний від Kr і Xe, через теплообмінники 3 і 1 виводиться в компресор 5, де стискується до 1,2 МПа. Частина стиснутого метану, що дорівнює за об'ємом потоку живлення, повертається в амоніачне виробництво, а інша, більша частина, утворює циркулюючий потік флегми. Останній після охолодження в теплообміннику 1 проходить через змієвики, розміщених в кубах ректифікаційних колон 1-го та 2-го ступенів, потім, віддавши тепло на пароутворення кубової рідини, зріджується і через переохолоджувач 3 поступає на зрошення колони першого і другого ступенів.

В колоні першого ступеня контактного апарата використовується описана вище регулююча рулонна насадка.

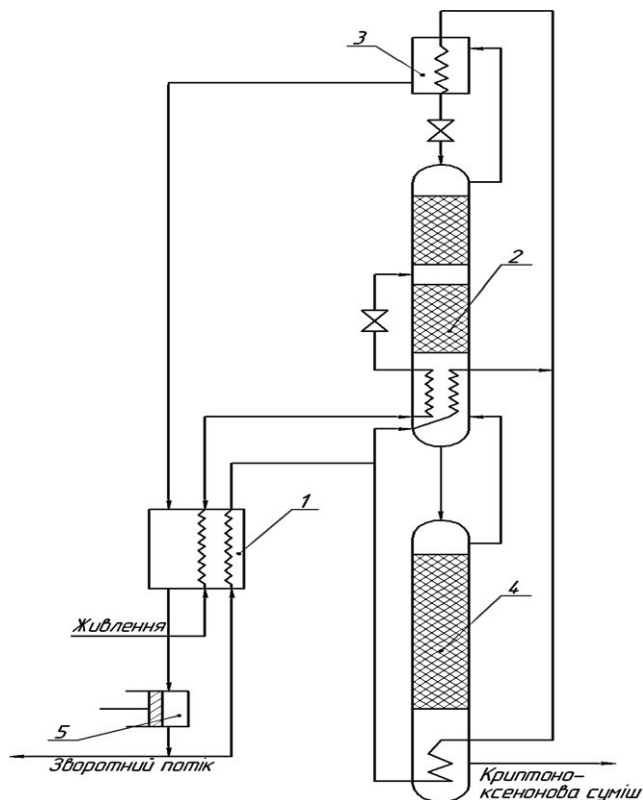


Рис. 18. Технологічна схема виділення криптоно-ксенонової суміші з метанової фракції розділення продувного газу синтезу амоніаку:

1 – теплообмінник; 2 – ректифікаційна колона; 3 – переохолоджувач;  
4 – колона 2-го ступеня; 5 – компресор

Частина рідкого концентрату з вмістом 0,3% ( $\text{Kr} + \text{Xe}$ ) з куба колони першого ступеня направляється на зрошення колони другого ступеня 4, в якій відбувається концентрування криптоно-ксенонової суміші до 99,5%. Газ з верху колони другого ступеня повертається під шар насадки в колону першого ступеня. Колона другого ступеня, яка має малий діаметр, заповнюється нерегулярною насадкою КМС. Криптоно-ксенонова суміш, яка відбирається знизу колони другого

ступеня, поступає в збірники і далі направляється для переробки.

#### **4.8. Розробка ресурсозберігаючої біциклічної схеми виробництва амоніаку**

Стадії отримання АВС і синтезу амоніаку є основними в сучасних виробництвах амоніаку. Втрати енергії на стадії синтезу багато в чому залежать від значного вмісту метану і аргону (до 1,3% об'єму) у АВС. Виводяться інерти з циклу синтезу амоніаку, в основному, з продувними газами, об'єм яких складає 4-7% від кількості АВС, яка подається в цикл.

В промисловості для утилізації продувних газів застосовують наступні способи: виділення амоніаку і використання продувних газів як паливних; виділення амоніаку і водневмісної фракції з використанням відхідного газу як палива; розділення амоніаку у вигляді водного розчину.

У водневій фракції містяться інерти, які при її поверненні на стадію синтезу амоніаку знову потрапляють в цикл. Так, наприклад, вміст аргону у водневій фракції, яка повертається, під час утилізації продувних газів криогенним способом складає 0,8% об., при використанні для утилізації мембранного методу фракція вміщує до 5% об. інертів.

Біциклічна схема виробництва амоніаку (БСВА, рис. 19) дозволяє в широкому діапазоні регулювати кількість інертів, які повертаються в цикл синтезу завдяки додатковому циклу, який утворений в результаті приєднання частини продувних газів до вуглеводневої сировини перед стадією конверсії вуглеводнів. Це дозволяє конвертувати метан продувних газів і використовувати АВС продувочних газів для каталітичного гідрування сполук сірки замість АВС, яка направляється після конверсії до тиску 5,23 МПа. При достатньому для гідрування об'ємі АВС продувних газів відпадає необхідність в рециклі АВС на цю операцію. Вміст аргону в АВС при приєднанні частини продувних газів до вуглеводневої сировини збільшується. В повітрі об'ємне співвідношення аргон-азот  $\alpha = 0,012$ . Таке ж значення  $\alpha$  в АВС, яка поступає в цикл синтезу, коли продувні

гази, які містять аргон, не приєднуються до вуглеводневої сировини. При збільшенні кількості газів, які приєднуються до вуглеводневої сировини, значення  $\alpha$  збільшується.

При використанні БСВА витрати змінюються: зменшуються витрати на проведення компресії вихідного природного газу, повітря, ендотермічної реакції конверсії вуглеводнів в трубчастій печі, шахтної пароповітряної конверсії, конверсії оксиду вуглецю, очистки технологічного газу від діоксиду вуглецю; метанування; збільшуються витрати на компримування АВС і циркуляцію газової суміші.

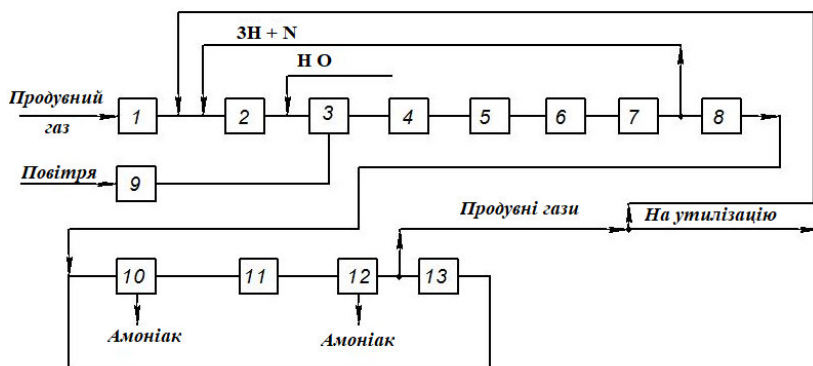


Рис. 19. Біциклічна схема виробництва амоніаку:

- 1 – компресія природного газу; 2 – очистка природного газу від сірки;
- 3 – пароповітряна конверсія природного газу; 4 – двоступенева конверсія карбон діоксиду; 5 – очистка конвертованого газу від діоксиду вуглецю; 6 – метанування оксиду і діоксиду вуглецю;
- 7 і 8 – компресія АВС; 9 – компресія технологічного повітря;
- 10 – друга ступінь конденсації амоніаку; 11 – синтез амоніаку;
- 12 – перша ступінь конденсації амоніаку; 13 – компресія циркуляційного газу

При збільшенні об'єму продувних газів, які приєднуються до вуглеводневої сировини, значення ексергетичного ККД використання енергії на технологічний процес збільшується, але після об'ємного співвідношення аргон÷азот –  $\alpha = 0,073$  (зменшується внаслідок різкого збільшення витрат на компресію АВС і циркуляцію).

Для реалізації БСВА в промисловості на багатотонних

виробництвах синтезу амоніаку були проведені її випробування. Максимальна кількість продувних газів, які приєднуються до вуглеводневої сировини, становила 6000 м<sup>3</sup>/год і лімітувалася перепадом тиску на циркуляційному ступені компресора синтез-газу (не допускався перепад більше 2,2 МПа). При повному навантаженні на агрегат 6000 м<sup>3</sup>/год ПГ перепад тиску на циркуляційному ступені зростав на 0,225 МПа, в колоні синтезу – на 0,17 МПа. Інших суттєвих змін технологічного режиму не спостерігалось. Тиск в циклі синтезу після колони складав 27 МПа, вміст інертів у ПГ підтримувався на рівні 17%. Подача АВС на гідрування була повністю припинена. Зниження витрати природного газу складало 10 м<sup>3</sup> на тонну виробленого амоніаку, що відповідало підвищенню ексергетичного к.к.д. на 0,8%. При високому вмісту метану в АВС після метанування застосування БСВА дозволяє збільшити виготовлення амоніаку за рахунок збільшення об'єму продувних газів. За результатами промислових випробувань БСВА була прийнята для постійного використання.

Застосування БСВА дозволяє із збільшенням ексергетичного к.к.д. зменшити кількість продувних газів, які направляються на утилізацію і збільшити концентрацію амоніаку.

#### 4.9. Матеріальний розрахунок агрегату синтезу амоніаку

Вихідні дані:

1. Продуктивність агрегату (в т/добу).....	1738
2. Робочий тиск (в МПа).....	30
3. Середня температура контактування (в °С).....	500
4. Обсяг каталізатора в колоні (в м <sup>3</sup> ).....	3,5
5. Температура вторинної конденсації (в °С).....	-5
6. Температура первинної конденсації (в °С).....	28
7. Сумарна конденсація аргону та метану в колоні (% об.) ..	7
8. Склад свіжої газової суміші (в об'ємних %):	
азоту.....	24,70
водню.....	74,30
аргону.....	0,45
метану.....	0,55

9. Крім того, в газі міститься 1 кг  $\text{H}_2\text{O}$  на  $8000 \text{ нм}^3$   
 10. Об'ємна швидкість газу на вході в колону (в  $\text{нм}^3/\text{год}$ ) на  
 1  $\text{м}^3$  каталізатора.....24000

Позначення в розрахунку забезпечені індексами. Лівий верхній індекс означає: 1 – свіжа газова суміш, 2 – гази на вході в конденсаційну колону, 3 – амоніак, що надходить у випарник, 4 – газова суміш на вході в колону синтезу, 5 – процеси в колоні синтезу, 6 – газова суміш на виході з колоні синтезу, 7 – рідкий амоніак після водяного холодильника, 8 – газова суміш після холодильника, 9 – продувні гази, 10 – гази, що залишаються в циклі.

Правий нижній індекс показує, яка зі складових частин розглядається. Відсутність такого індексу означає, що розглядається вся сукупність газів, рідин або процесів, що визначається лівим верхнім індексом [8].

З огляду на те, що формула для визначення конденсації амоніаку в азото – водневій суміші (Ларсова і Блека) та табличні дані про розчинність газів в рідкому амоніаку передбачають вимірювання тиску в паскалях, подальший матеріальний розрахунок проводимо не в  $\text{нм}^3$ , а в  $\text{Па}$ .

- 1) Продуктивність агрегату за годину

$$1138000/24 = 57\,417 \text{ (кг/год)}.$$

Подальший розрахунок проводимо на годинну продуктивність.

- 2) Корисна продуктивність 1  $\text{м}^3$  каталізатора за годину

$$57\,417/3,50 = 16405 \text{ (кг/год) на } 1 \text{ м}^3 \text{ каталізатора.}$$

3) При об'ємній швидкості на вході  $24\,000 \text{ нм}^3/\text{год}$  на 1  $\text{м}^3$  каталізатора об'ємна швидкість на виході складає близько  $21\,000 \text{ нм}^3/\text{год}$  на 1  $\text{м}^3$  каталізатора. При  $500^\circ \text{C}$  і 30 МПа вміст амоніаку в газі в лабораторних умовах 22,9% (рис. 20).

4) Вміст амоніаку в газі, який надходить в колону синтезу, визначається умовами вторинної конденсації. При температурі вторинної конденсації  $-5^\circ \text{C}$  і тиску 28,371 МПа конденсація амоніаку визначається за формулою Ларсона і Блека



$$\begin{aligned} \lg C_{NH_3} &= 4,1856 + \frac{1,907}{\sqrt{p}} - \frac{1099,544}{T} = \\ &= 4,1856 + \frac{1,907}{\sqrt{28,371}} - \frac{1099,544}{273,15 - 5} = 0,4431. \end{aligned} \quad (97)$$

$$C_{NH_3} = 2,79 \text{ (\%)}.$$

Зниження тиску від 296 атм (30 МПа) відбувається завдяки опору, який чинить система, так як циркуляційний компресор 5 встановлений після концентраційної колони.

5) Ефективний тиск в колоні знаходимо за рівнянням

$$P_{ef} = p_4 (1 - C_{in})^2 = 30 \cdot (1 - 0,07)^2 \cdot (1 - 0,0279) = 25,5 \text{ (МПа)}, \quad (98)$$

де  $C_{in}$  – загальний вміст аргону та метану в газі, в об'ємних частинах.

6) При тиску 30 МПа (296 атм) і температурі 500° С рівноважна концентрація амоніаку становить 24,44%, а при тиску 25 МПа (249 атм) – 22,60% (рис. 21).

7) Поправочний коефіцієнт на зниження ефективного тиску

$$22,60/24,44 = 0,925.$$

8) Концентрація амоніаку на виході із колони з врахуванням поправочного коефіцієнту

$$C_{NH_3} = 22,9 \cdot 0,925 = 19,89 \text{ (\%)} . \quad (99)$$

9) Продуктивність 1 м<sup>3</sup> каталізатора. На кожний кубічний метр каталізатора надходить W, нм<sup>3</sup>/год газової суміші. Розрахунок проводимо на 1 нм<sup>3</sup> газової суміші, тобто визначаємо кількість амоніаку (в кг), утвореного в колоні синтезу із 1 нм<sup>3</sup> газової суміші, яка надходить.

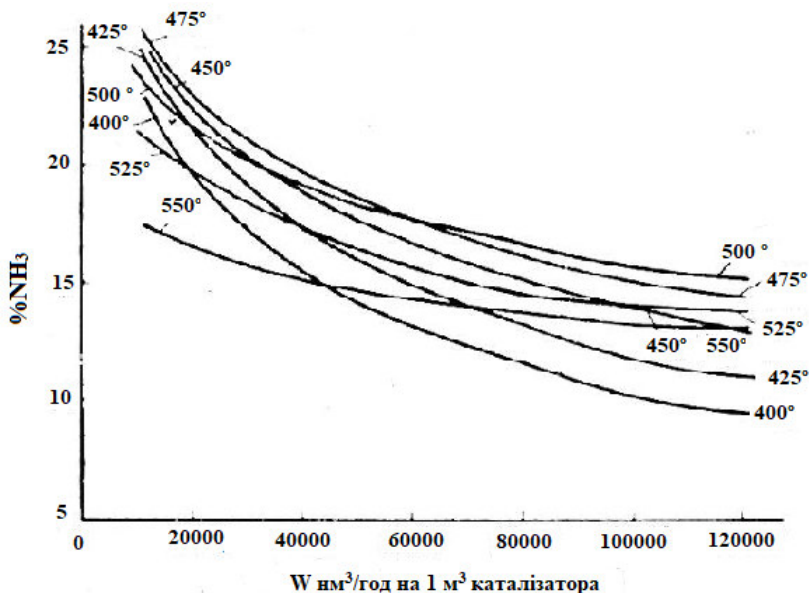
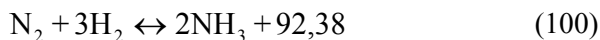


Рис. 20. Залежність вмісту амоніаку в газі від об'ємної швидкості і температури ( $^{\circ}\text{C}$ ) при 30 МПа (в лабораторних умовах на газі, який не містить аргону та метану)

Якщо в газах, які надходять, міститься  $C_{\text{NH}_3}$  об'ємних %  $\text{NH}_3$ ,  $C_{\text{H}_2}$  % водню,  $C_{\text{N}_2}$  % азоту, то при утворенні  $x$  моль амоніаку згідно з реакцією 1, кДж



об'єм азоту зменшиться на,  $\text{нм}^3$

$$\frac{x}{2} \cdot \frac{m_{\text{N}_2}}{p_{\text{N}_2}} \cdot 10^{-3} = \frac{x}{2} \cdot \frac{28,016}{1,25055} \cdot 10^{-3}.$$

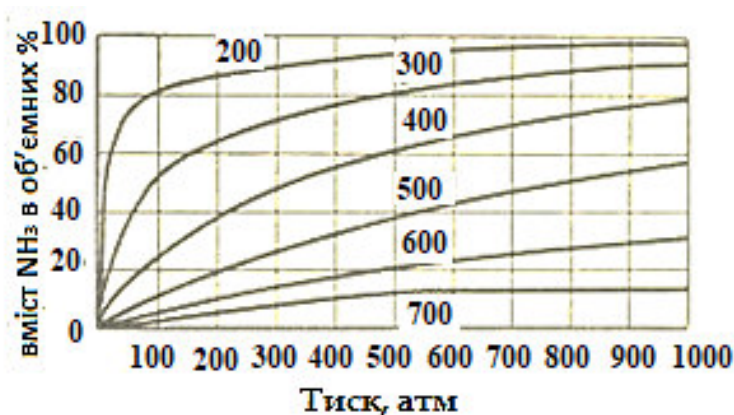


Рис. 21. Залежність стану рівноваги реакції синтезу амоніаку від температури і тиску

Об'єм водню відповідно зменшиться на,  $\text{нм}^3$

$$\frac{3 \cdot x}{2} \cdot \frac{2,016}{0,08988} \cdot 10^{-3}.$$

Об'єм амоніаку збільшиться на

$$x \cdot \frac{17,032}{0,771} \cdot 10^{-3}.$$

Загальний об'єм суміші після реакції,  $\text{нм}^3$

$$1 - \frac{x}{2} \cdot \frac{28,016}{1,25055} \cdot 10^{-3} - x \cdot \frac{2,016}{0,08988} \cdot 10^{-3} + x \cdot \frac{17,032}{0,771} \cdot 10^{-3} =$$

$$= 1 - 22,756 \cdot 10^{-3} \cdot x.$$

В цьому об'ємі міститься,  $\text{нм}^3$

$$\frac{C_{\text{NH}_3}}{100} + x \cdot 22,091 \cdot 10^{-3}.$$

Тоді загальна концентрація амоніаку у вихідному газі, %

$$\frac{(\frac{C_{NH_3}}{100} + x \cdot 22,091 \cdot 10^{-3}) \cdot 100}{1 - 22,756 \cdot 10^{-3} \cdot x} = C_{NH_3}^* .$$

Звідси знаходимо  $x$ , кг  $NH_3$  на  $1 \text{ м}^3$  вхідної газової суміші

$$C_{NH_3} + x \cdot 22,091 \cdot 0,1 = C_{NH_3}^* - 22,756 \cdot 10^{-3} \cdot C_{NH_3}^* \cdot x ; \quad (101)$$

$$x = \frac{(C_{NH_3}^* - C_{NH_3}) \cdot M_{NH_3}}{1000 \cdot (2,2091 + 0,022756 \cdot C_{NH_3}^* - C_{NH_3})} . \quad (102)$$

Для спрощення помножимо чисельник і знаменник на 45,268.

Формула для визначення кількості утвореного в колоні амоніаку має вигляд, кг  $NH_3$  на  $1 \text{ м}^3$  вхідної газової суміші

$$x = \frac{(C_{NH_3}^* - C_{NH_3}) \cdot 0,771}{100 + 1,03 \cdot C_{NH_3}^*} .$$

Звідси при надходженні  $W$ ,  $\text{нм}^3/\text{год}$ , газової суміші продуктивність каталізатора (в розрахунку на  $1 \text{ м}^3$ ) складе,  $\text{кг}/\text{год}$

$$x = \frac{(19,89 - 2,79) \cdot 24000 \cdot 0,771}{100 + 1,03 \cdot 19,89^*} = 2626 .$$

Тобто маємо деякий запас продуктивності.

10) Для отримання 57417 кг амоніаку в колону повинно надходити газової суміші,  $\text{нм}^3$

$$v = \frac{57417 \cdot (100 + 1,03 \cdot 19,89)}{(19,89 - 2,79) \cdot 0,771} = 524722 .$$

11) Склад вхідної газової суміші. Згідно даних в газовій суміші, яка входить в колону синтезу, міститься 7% аргону і метану. Припускаємо, що  $C_{Ar} = 3,07\%$  та  $C_{CH_4} = 3,93\%$ .

Концентрація амоніаку 2,79%. Тоді сума водню та азоту у відсотках

$$100 - (3,07 + 3,93 + 2,79) = 90,21 \text{ .}$$

Допустимо, що на вході в колону співвідношення водню та азоту відповідає стехіометричному, а з урахуванням незначних втрат водню в порівнянні з азотом – 3,007 : 1. Таким чином, концентрація, %:

$$\text{– азоту } C_{N_2} = 90,21 / (3,007 + 1) = 22,51;$$

$$\text{– водню } C_{H_2} = C_{N_2} - 90,21 - 22,31 = 67,7 \text{ .}$$

Ці концентрації повинні бути перевірені після розрахунку всього агрегату.

У газі, який надходить, міститься,  $\text{нм}^3$ :

$$\text{– амоніаку } v_{NH_3} = v \cdot C_{NH_3} = 524722 \cdot 0,0279 = 14640 \text{ або } 11287(\text{кг});$$

$$\text{– водню } v_{H_2} = v \cdot C_{H_2} = 524722 \cdot 0,6748 = 354082 \text{ або } 31826 (\text{кг});$$

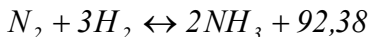
$$\text{– азоту } v_{N_2} = v \cdot C_{N_2} = 524722 \cdot 0,2244 = 117748 \text{ або } 147202 (\text{кг});$$

$$\text{– аргону } v_{Ar} = v \cdot C_{Ar} = 524722 \cdot 0,0307 = 16109 \text{ або } 28735 (\text{кг});$$

$$\text{– метану } v_{CH_4} = v \cdot C_{CH_4} = 524722 \cdot 0,0393 = 20622 \text{ або } 14782 (\text{кг}).$$

Загальна маса газів – 233832 (кг).

12) Склад газової суміші після колони синтезу. За умовою в колоні синтезу утворюється 57417 кг або 74470  $\text{нм}^3$  амоніаку, відповідно витрачається за реакцією, кДж:



53583 кг, або 42847  $\text{нм}^3$  азоту і 3834 кг, або 42643  $\text{нм}^3$  водню.

В газовій суміші на виході із колони синтезу міститься,  $\text{нм}^3$ :

$$\text{– амоніаку } 11287 + 57417 = 68704 (\text{кг}), \text{ або } 89110 (\text{нм}^3).$$

$$\text{– водню } 31826 - 3834 = 27992 (\text{кг}), 311\,439 (\text{нм}^3);$$

$$\text{– азоту } 147202 - 53583 = 93619 (\text{кг}) \text{ або } 74901 (\text{нм}^3);$$

$$\text{– аргону } 28\,735 (\text{кг}) \text{ або } 16\,109 (\text{нм}^3);$$

$$\text{– метану } 14\,782 (\text{кг}) \text{ або } 20\,622 (\text{нм}^3).$$

Загальний об'єм газової суміші – 512181 ( $\text{нм}^3$ ).

13) Кількість амоніаку, яка конденсується у водяному холодильнику, і кількість розчинених в ньому газів [8]. Температура парорідинної суміші на виході із водяного холодильника –  $28^{\circ}\text{C}$ , а тиск з урахуванням втрат в колоні синтезу –  $290\text{ ат}$  ( $29,38\text{ МПа}$ ). Звідси в газовій суміші згідно з рахунком за формулою Ларсона і Блека повинно міститися 7,66% амоніаку. Допускаємо, що для першочергового визначення кількості конденсуючого амоніаку газу в амоніаку нерозчинні.

Тоді об'єм газів, окрім амоніаку, буде дорівнювати,  $\text{нм}^3$ :

$$512181 - 89110 = 423071.$$

Звідси об'єм газоподібного амоніаку,  $\text{нм}^3$ :

$$\frac{423071 \cdot 7,66}{100 - 7,66} = 35096.$$

Конденсується:

$$89110 - 35096 = 54014 (\text{нм}^3) \text{ або } 41643 (\text{кг}) \text{ амоніаку.}$$

Загальний об'єм несконденсованих газів,  $\text{нм}^3$ :

$$423071 + 35096 = 458167.$$

Парціальний тиск газів (в МПа):

$$- \text{водень } 29,4 \cdot 311439 / 458167 = 20;$$

$$- \text{азот } 29,4 \cdot 74901 / 458167 = 4,8;$$

$$- \text{аргон } 29,4 \cdot 16109 / 458167 = 1,035;$$

$$- \text{метан } 29,4 \cdot 20622 / 458167 = 1,35.$$

При  $28^{\circ}\text{C}$  і знайдених парціальних тисках в 1000 кг рідкого амоніаку розчиняється  $19,8\text{ нм}^3$  водню,  $5,5\text{ нм}^3$  азоту,  $1,64\text{ нм}^3$  аргону і  $5,1\text{ нм}^3$  метану. Тоді в 41643 кг рідкого амоніаку може розчинитися,  $\text{нм}^3$ :

$$- \text{водню } 41643 \cdot 19,8 / 1000 = 825;$$

$$- \text{азоту } 41643 \cdot 10^{-3} \cdot 5,5 = 229;$$

$$- \text{аргону } 41643 \cdot 10^{-3} \cdot 1,64 = 68;$$

$$- \text{метану } 41643 \cdot 10^{-3} \cdot 5,61 = 212.$$

Залишається в газоподібному вигляді,  $\text{нм}^3$ :

$$- \text{водню } 311439 - 825 = 310614;$$

- азоту  $74901 - 229 = 74672$  ;
- аргону  $16109 - 68 = 16041$  ;
- метану  $20622 - 212 = 20410$ .

Загальний об'єм цих газів,  $\text{нм}^3$ :

$$310614 + 74672 + 16041 + 20410 = 421737.$$

Звідси, об'єм амоніаку, присутнього в газоподібному вигляді,  $\text{нм}^3$ :

$$421737 \cdot 7,66 / (100 - 7,66) = 34985 \text{ або } 26975 \text{ (кг)}.$$

Конденсується,  $\text{нм}^3$ :

$$89110 - 34985 = 54125 \text{ або } 41729 \text{ (кг) амоніаку}.$$

Загальний об'єм газів,  $\text{нм}^3$ :

$$419388 - 34790 = 454178.$$

Парціальні тиски газів, МПа:

$$\text{– водню } 29,4 \cdot 310614 / 454178 = 20,08 ;$$

$$\text{– азоту } 29,4 \cdot 73672 / 454178 = 4,77 ;$$

$$\text{– аргону } 29,4 \cdot 16041 / 454178 = 1,035 ;$$

$$\text{– метану } 29,4 \cdot 20410 / 454178 = 1,33.$$

Розчинність газів (в  $\text{нм}^3$  на  $1000 \text{ кг } \text{NH}_3$ ) не змінилась, так як парціальні тиски залишилися тими ж. Збільшення кількості рідкого амоніаку на  $14 \text{ кг}$  означає, наприклад, зміну об'єму розчиненого  $\text{H}_2$  всього на  $19,8 \cdot 0,014 (\text{нм}^3)$ .

Інші гази мають меншу розчинність, тому зміною кількості розчинених газів, що відбуваються за рахунок збільшення маси рідкого амоніаку, можемо знехтувати.

Таблиця 4.7

Склад пароповітряної суміші після холодильника

Компонент	Рідина		Газ		
	кг	$\text{нм}^3$	кг	$\text{нм}^3$	% об'єму
Амоніак	41729	54125	26975	34985	7,66
Водень	73	825	27917	310614	62,49
Азот	286	229	42643	74672	20,76
Аргон	120	68	28616	16041	4,00
Метан	155	212	14627	20410	5,09
Всього	42363	55 459	140778	456722	100,00

Парорідинна суміш після водяного холодильника надходить в сепаратор продувки 8. В сепараторі відділяється рідкий амоніак з розчинними в ньому газами від решти маси газів. На виході із сепаратора гази діляться на два потоки: один – більший за об'ємом, надходить на змішування із свіжим газом, другий – менший, виводиться як гази продувки.

14) Кількість газів, розчинених у рідкому амоніаку вторинної конденсації (попередньо визначаємо). Приймаємо, що із аміаку, який повинний бути виділений у кількості, кг:

$$57417 - 41729 = 15688,$$

92,5% виводяться із системи у випарник в рідкому вигляді. При цьому у вигляді рідини виводиться амік у кількості, кг:

$$15688 \cdot 0,925 = 14511.$$

Орієнтовно можна прийняти, що в такій кількості амоніаку розчиниться  $175 \text{ нм}^3$  водню,  $70 \text{ нм}^3$  азоту,  $18 \text{ нм}^3$  аргону та  $35 \text{ нм}^3$  метану.

15) Кількість продувочних газів. Як вказано вище, для отримання 57417 кг амоніаку необхідно  $16461 \text{ нм}^3$  водню та  $42847 \text{ нм}^3$  азоту. Всього потрібно  $85490 \text{ нм}^3$  суміші водню та азоту або свіжої азото–водневої суміші у кількості,  $\text{нм}^3$ :

$$85490 \cdot 100 / (27,75 + 74,29) = 86319.$$

Проте потрібно вводити деякі додаткові кількості азото–водневої суміші і газів продувки. Позначимо цей резервний об'єм через  $x$ .

Тоді загальний об'єм свіжої газової суміші буде  $86319 + x$ .

В цьому об'ємі міститься:

– водню  $16458 + x \cdot 0,7429$ ;

– азоту  $5483 + x \cdot 0,2475$ ;

– аргону  $84 + x \cdot 0,0038$ ;

– метану  $129 + x \cdot 0,0058$ ;

– всього  $22154 + x$ .

Із цієї кількості витрачається на синтез амоніаку і видаляється з розчиненими газами,  $\text{нм}^3$ :

– водню  $42643 + 825 + 175 = 43643$  ;

– азоту  $42847 + 229 + 70 = 43146$  ;



– аргону  $68 + 18 = 86$  ;

– метану  $212 + 35 = 247$  .

При продувці повинно бути видалено,  $\text{нм}^3$ :

– водню  $16458 + x \cdot 0,7429 - 43643 = x \cdot 0,7429 - 148$  ;

– азоту  $5480 + x \cdot 0,2475 - 43643 = x \cdot 0,2475 - 49$  ;

– аргону  $84 + x \cdot 0,0038 - 86 = 70 + x \cdot 0,0038$  ;

– метану  $129 + x \cdot 0,0058 - 247 = 88 + x \cdot 0,0058$  .

Позначимо загальний об'єм продувочних газів через  $y$  .

Враховуючи склад газів, обчислений в п.13, отримаємо кількість газів, які виділяються,  $\text{нм}^3$ :

– амоніаку  $0,0766 \cdot y$  ;

– водню  $0,6249 \cdot y$  ;

– азоту  $0,2076 \cdot y$  ;

– аргону  $0,04 \cdot y$  ;

– метану  $0,0509 \cdot y$  .

Прирівняємо кількість продувочних газів, виражених через  $x$  та  $y$  .

Отримаємо:

– для водню  $0,7429 \cdot x - 148 = 0,6249 \cdot y$  ;

– для азоту  $0,2475 \cdot x - 49 = 0,2076 \cdot y$  ;

– для аргону  $0,0038 \cdot x + 70 = 0,04 \cdot y$  ;

– для метану  $0,0058 \cdot x + 88 = 0,0509 \cdot y$  .

Маємо чотири рівняння з двома невідомими. Для вирішення розіб'ємо їх на дві пари:

$$0,7429 \cdot x - 148 = 0,6249 \cdot y \quad \text{та} \quad 0,2475 \cdot x - 49 = 0,2076 \cdot y$$

$$70 + 0,0038 \cdot x = 0,04 \cdot y \quad 88 + 0,0058 \cdot x = 0,0509 \cdot y$$

В одну пару включаємо рівняння, що відносяться до водню та аргону, в другу – до азоту та метану. Рішення цих рівнянь дає,  $\text{нм}^3$ :

$$x_1 = 1816$$

$$y_1 = 1922$$

$$x_2 = 1822$$

$$y_2 = 1936$$

Це означає, що різні домішки вимагають різного, хоча і близького, об'єму продувки. Прийmemo, що продувка визначається середнім значенням із отриманих результатів.

Середнє значення  $y$ ,  $\text{нм}^3$ :  $y = (1922 + 1936) / 2 = 1929$ ;

Середнє значення  $x$ ,  $\text{нм}^3$ :  $x = (1816 + 1822) / 2 = 1819$ .

В об'ємі  $1929 \text{ нм}^3$  міститься:  $148 \text{ нм}^3$ , або  $114 \text{ кг}$  амоніаку;  $1206 \text{ нм}^3$ , або  $108 \text{ кг}$  водню;  $400 \text{ нм}^3$ , або  $500 \text{ кг}$  азоту;  $77 \text{ нм}^3$ , або  $138 \text{ кг}$  аргону;  $98 \text{ нм}^3$ , або  $70 \text{ кг}$  метану.

16) Кількість циркулюючого газу. Кількість циркулюючого газу отримаємо як різницю між кількістю наявних після водяного холодильника газів (п. 13) та кількістю газів продукції (п. 15):

– амоніак  $26975 - 114 = 26861$  (кг) або  $34837$  ( $\text{нм}^3$ );

– водень  $27917 - 108 = 27809$  (кг) або  $309408$  ( $\text{нм}^3$ );

– азот  $42643 - 500 = 42143$  (кг) або  $74272$  ( $\text{нм}^3$ );

– аргон  $28616 - 138 = 28478$  (кг) або  $15964$  ( $\text{нм}^3$ );

– метан  $14627 - 70 = 14557$  (кг) або  $20312$  ( $\text{нм}^3$ ).

17) Кількість свіжої азото-водневої суміші, яка подається на синтез. За розрахунком згідно п. 15 загальний об'єм свіжої азото-водневої суміші складає,  $\text{нм}^3$ :

$$86319 + 1819 = 88138$$

В цьому об'ємі міститься:

– водню  $65479$  ( $\text{нм}^3$ ) або  $5886$  (кг);

– азоту  $21813$  ( $\text{нм}^3$ ) або  $27280$  (кг);

– аргону  $335$  ( $\text{нм}^3$ ) або  $596$  (кг);

– метану  $511$  ( $\text{нм}^3$ ) або  $368$  (кг).

Крім того, за умовою в кожних  $8000 \text{ нм}^3$  сухих газів міститься  $1 \text{ кг}$  парів води. Отже, в  $88138 \text{ нм}^3$  буде  $11 \text{ кг}$  або  $15 \text{ нм}^3$  парів води.

18) Кількість азото-водневої суміші після зміщення циркулюючого та свіжого газів:

– амоніаку  $26861$  (кг) або  $34837$  ( $\text{нм}^3$ );

– водню  $27809 + 5886 = 33695$  (кг) або  $374887$  ( $\text{нм}^3$ );

– азоту  $42143 + 27280 = 69423$  (кг) або  $96085$  ( $\text{нм}^3$ );

– аргону  $28478 + 596 = 29074$  (кг) або  $16299$  ( $\text{нм}^3$ );

– метану  $14557 + 368 = 14925$  (кг) або  $20823$  ( $\text{нм}^3$ ).

Загальний об'єм газів –  $524561 \text{ нм}^3$ . Крім того, в газі міститься  $11 \text{ кг}$ , або  $15 \text{ нм}^3$  парів води.

19) Кількість амоніаку, конденсуючого в колоні. За розрахунком згідно з п. 4 вміст амоніаку після вторинної конденсації 2,79% за об'ємом. Для початкового визначення кількості рідкого амоніаку, сконденсованого в колоні, допустимо, що в рідкому амоніаку гази не розчиняться. Враховуючи, що об'єм газів, за винятком амоніаку, складає,  $\text{нм}^3$ :

$$524561 - 34837 = 489724 .$$

Знаходимо об'єм газоподібного амоніаку, який залишився,  $\text{нм}^3$ :

$$\frac{489724 \cdot 2,79}{100 - 2,79} = 14055 .$$

Конденсується в рідині,  $\text{нм}^3$ :

$$34837 - 14055 = 20782 \text{ або } 16024 \text{ (кг) амоніаку.}$$

Об'єм газів, які залишилися:

$$524561 - 20782 = 503779 .$$

Парціальний тиск газів (в МПа):

$$- \text{водень } 28,371 \cdot 374887 / 503779 = 21,08 ;$$

$$- \text{азот } 280 \cdot 96085 / 503779 = 5,373 ;$$

$$- \text{аргон } 280 \cdot 16299 / 503779 = 0,913 ;$$

$$- \text{метан } 280 \cdot 20823 / 503779 = 1,176 .$$

За цих умов розчинність (в  $\text{нм}^3$  на 1000 кг рідкого амоніаку) водню – 20,8, азоту – 4,55, аргону – 1,4, метану – 2,7.

В 16024 кг рідкого амоніаку розчиниться 191  $\text{нм}^3$  водню, 76  $\text{нм}^3$  азоту, 19  $\text{нм}^3$  аргону, 38  $\text{нм}^3$  метану.

Об'єм газів за вирахуванням амоніаку і розчинених в рідкому амоніаку газів,  $\text{нм}^3$ :

$$489724 - (191 + 76 + 19 + 38) = 489400 .$$

Об'єм газоподібного амоніаку,  $\text{нм}^3$ :

$$\frac{16400 \cdot 2,79}{100 - 2,79} = 14046 .$$

Конденсується,  $\text{нм}^3$ :

$$34837 - 14046 = 20791 \text{ або } 16033 \text{ (кг) амоніаку.}$$

Очевидно, що парціальний тиск газів майже не змінився. Кількість рідкого амоніаку змінилась несуттєво і не виявила значного впливу на об'єм розчинених газів.

Таким чином, виділяється в рідкому вигляді:

а) 16033 кг амоніаку, в якому розчинено 19 кг водню;

б) 96 кг азоту;

в) 29 кг аргону;

г) 29 кг метану.

20) Кількість газової суміші, яка поступає в колону синтезу, кг/год:

– амоніаку  $26861 - 16033 = 10828$  або 14044 (нм<sup>3</sup>/год);

– водню  $33695 - 19 = 33676$  або 374696 (нм<sup>3</sup>/год);

– азоту  $69423 - 96 = 69327$  або 96009 (нм<sup>3</sup>/год);

– аргону  $29074 - 29 = 29045$  або 16280 (нм<sup>3</sup>/год);

– метану  $14925 - 29 = 14896$  або 20785 (нм<sup>3</sup>/год).

Порівнюючи отримані дані з результатами розрахунку згідно з п. 11, бачимо, що амоніак, аргон і метан співпадають. Щодо водню є невелика розбіжність. Розбіжність щодо азоту пов'язана із заокругленням цифр до цілих чисел. Всіма цими малими розбіжностями нехтуємо.

Таблиця 4.8

Загальний матеріальний баланс агрегату синтезу за 1 годину

Компонент	Поступає в колону синтезу		Утворюється (+) або витрачається (-) в колоні синтезу		Поступає у водяний холодильник	
	кг	нм <sup>3</sup>	кг	нм <sup>3</sup>	кг	нм <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7
Амоніак	112287	14640	+57417	+74470	68704	89110
Водень	31826	354082	-3834	-42643	27992	311439
Азот	147202	117831	-53583	-42843	93619	74901
Аргон	28735	16109	–	–	28735	16109
Метан	14782	20622	–	–	14782	20622
Всього	233832	567486	0	-11016	233832	512181

21) Загальна кількість товарного амоніаку. Із водяного холодильника виводиться 41729 кг NH<sub>3</sub>, із газів продувки – 114 кг та із випарника – 16033 кг ; загалом – 57417 кг/год.

продовження табл. 4.8

Ком- понент	Видаляється із холодильника				Рідкий амоніак в збірник		Гази на продувку та змішення	
	Рідини		Газу					
	кг	нм³	кг	нм³	кг	нм³	кг	нм³
	8	9	10	11	12	13	14	15
Амоніак	41729	54125	26975	34985	41729	54125	26975	34985
Водень	73	825	27917	310614	73	825	27917	310614
Азот	286	229	42643	74672	286	229	42643	74672
Аргон	120	68	28616	16041	120	68	28616	16041
Метан	155	212	14627	20410	155	212	14627	20410
Всього	42363	55459	140778	456722	42363	55459	140778	456722

продовження табл. 4.8

Ком- понент	Виводиться при продувці		Поступає на змішування		Вводиться свіжої суміші		Поступає в конденсаційну колону	
	кг	нм <sup>3</sup>	кг	нм <sup>3</sup>	кг	нм <sup>3</sup>	кг	нм <sup>3</sup>
	16	17	18	19	20	21	22	23
Амоніак	114	148	26861	34837	—	—	26861	34837
Водень	108	1206	27809	309408	5886	65479	33695	374887
Азот	500	400	42143	74272	27280	21813	69423	96085
Аргон	138	77	28478	15964	596	35	29074	16299
Метан	70	98	14557	20312	368	511	14925	20823
Пари води	—	—	—	—	29	38	29	38
Всього	930	1929	139848	454793	34159	88176	174007	542969

22) Фактично за годину в колону надходить згідно з п. 11 газової суміші 524722 нм<sup>3</sup>/год, або 149921 нм<sup>3</sup>/год на 1 м<sup>3</sup> каталізатора.

23) Виходить із колони (п. 12) газової суміші 512181 нм<sup>3</sup>/год, або 146337 нм<sup>3</sup>/год на 1 м<sup>3</sup> каталізатора, що є близько до вихідних даних.

продовження табл. 4.8

Ком- понент	Розділяється в конденсаційній колоні				Надходить у випарник		Поступає в колону синтезу	
	Рідини		Газу					
	кг	нм <sup>3</sup>	кг	нм <sup>3</sup>	кг	нм <sup>3</sup>	кг	нм <sup>3</sup>
	24	25	26	27	28	29	30	31
Амоніак	16033	20791	11287	14044	16033	20791	10828	14044
Водень	19	175	31826	354082	19	191	33676	374696
Азот	96	70	147202	117748	96	76	147202	96009
Аргон	29	18	28735	16109	29	19	29045	16280
Метан	29	35	14782	20622	29	38	14896	20785
Вода	11	15	—	—	11	15	—	—
Всього	16217	21104	233832	522605	16217	21130	235647	521814

### Контрольні запитання

1. Вказати оптимальні умови синтезу амоніаку (вибір тиску/температури/ /каталізаторів).
2. Охарактеризуйте рівновагу реакції синтезу амоніаку.
3. Які каталізатори використовуються для синтезу амоніаку?
4. Вкажіть каталітичні отрути.
5. Вкажіть вплив кисню (кисню) на активність каталізатора
6. Який необхідний час для контакту газу з каталізатором?
7. Для чого потрібне додаткове очищення АВС?
8. Як розрахувати вміст амоніаку в суміші?
9. Вкажіть промислові способи синтезу амоніаку.
10. Чому виробництво амоніаку є циклічним процесом?

### Завдання для самоконтролю

1. Вкажіть оптимальні параметри процесу синтезу амоніаку:
  - а) високі тиск та температура;
  - б) високий тиск та низька температура;
  - в) низькі тиск та температура;
  - г) співвідношення реагентів в стехіометричному надлишку;
  - д) вакуум і висока температура.

2. Синтез амоніаку протікає без утворення побічних продуктів і описується хімічним рівнянням:
- а)  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  ;
  - б)  $\text{N}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{H}_4$  ;
  - в)  $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{O}_3$  ;
  - г)  $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  ;
  - д)  $3\text{N}_2 + 5\text{O}_3 \leftrightarrow 3\text{N}_2\text{O}_5$  .
3. Першою стадією виробництва амоніаку є:
- а) стиснення АВС (азото-водневої суміші);
  - б) додаткова очистка АВС (азото-водневої суміші);
  - в) надходження АВС (азото-водневої суміші) до колони синтезу;
  - г) виділення амоніаку із АВС (азото-водневої суміші);
  - д) повернення АВС (азото-водневої суміші) в колону синтезу.
4. Для отримання амоніаку як каталізатора використовують:
- а) залізо з промоторами;
  - б) нікель з промоторами;
  - в) хром з промоторами;
  - г) цезій з промоторами;
  - д) калій з промоторами.
5. Синтез амоніаку є:
- а) гетерогенним каталітичним процесом;
  - б) гомогенним каталітичним процесом;
  - в) гетерогенним автокаталітичним процесом;
  - г) гомогенним автокаталітичним процесом;
  - д) гетерогенним некаталітичним процесом.

## **Розділ 5. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ**

### **5.1. Застосування сульфатної кислоти**

Безводна сульфатна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (моногідрат) – важка, масляниста рідина, яка змішується з водою у всіх співвідношеннях з виділенням великої кількості тепла. Густина  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,85 \text{ г/см}^3$  (при  $0^\circ \text{C}$ ). Кипить при температурі  $296^\circ \text{C}$  і замерзає при  $10^\circ \text{C}$ . Олеумом ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{SO}_3$ ) називають розчини сульфур(VI) оксиду  $\text{SO}_3$  в моногідраті ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$ ).

Висока реакційна здатність сульфатної кислоти та її невелика вартість виробництва визначили величезні масштаби її використання майже в усіх галузях народного господарства:

- виробництво мінеральних добрив;
- виробництво мінеральних кислот;
- виробництво кольорових та рідкісних металів;
- металообробна промисловість;
- очистка нафтопродуктів;
- синтез барвників;
- виробництво спиртів із деревини;
- виробництво тонкого органічного синтезу тощо.

### **5.2. Способи отримання сульфатної кислоти**

Існує 3 способи отримання сульфатної кислоти:

- 1) термічний розклад залізного купоросу  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (відомий ще з XIII сторіччя);
- 2) нітрозний, який проіснував 200 років;
- 3) контактний, який використовується з кінця XIX – поч. XX сторіччя.

Зараз контактний спосіб є єдиним способом отримання сульфатної кислоти. Цим способом виробляють велику кількість сортів сульфатної кислоти, в тому числі олеум, який містить 20% сульфур(VI) оксиду –  $\text{SO}_3$ , купоросну олію (92,5%-ова



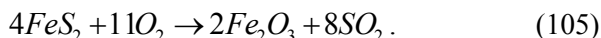
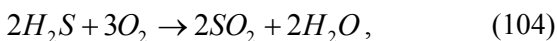
сульфатна кислота), акумуляторну кислоту (як купоросна олія, але чистіша).

### **5.3. Хімічна модель виробництва сульфатної кислоти. Фізико-хімічна характеристика окремих стадій виробництва сульфатної кислоти**

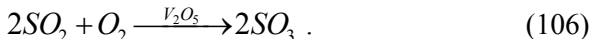
Основною сировиною для отримання сульфатної кислоти є сульфатокислий колчедан (флотаційний), сірка, сірководень  $H_2S$ .

Контактний спосіб складається з трьох етапів:

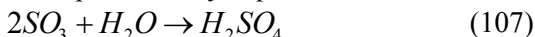
1) Окиснення сировини з одержанням сульфур(IV) оксиду  $SO_2$



2) Окиснення сульфур(IV) оксиду  $SO_2$  до сульфур(VI) оксиду  $SO_3$



3) Абсорбція  $SO_3$  з одержанням сульфатної кислоти



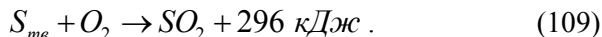
#### **5.3.1. Одержання сульфур(IV) оксиду $SO_2$**

Хімічна модель випалювання сульфатного колчедану: реакція проводиться в повітряному потоці в печах різної конструкції при атмосферному тиску



Фізико-хімічна характеристика реакції: реакція необоротна, гетерогенна, екзотермічна.

Хімічна модель окиснення сірки: реакція проходить простіше, легше і не вимагає спеціально обладнаних печей, як для випалювання колчедану

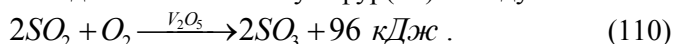


Фізико-хімічна характеристика реакції: реакція необоротна, гомогенна, екзотермічна.

Перша стадія виробництва нагадує спалювання палива і відбувається в печах.

### 5.3.2. Одержання сульфур(VI) оксиду SO<sub>3</sub>

Хімічна модель: окиснення сульфур(IV) оксиду



Початковий склад газової суміші, що поступає на окиснення: 7% SO<sub>2</sub>, 11% O<sub>2</sub>, 82% N<sub>2</sub>.

Фізико-хімічна характеристика реакції: реакція оборотна, гетерокаталітична, екзотермічна.

Таблиця 5.1

Вплив температури на рівноважний ступінь окиснення

Температура, °С	Рівноважний ступінь окиснення, %
400	99,3
500	93,4
600	73,4
1000	5

Згідно із законом зміщення рівноваги ступінь хімічного перетворення збільшується при зменшенні температури і збільшенні тиску.

Як видно з наведених даних табл. 5.1, підвищення температури призводить до різкого зменшення ступеня окиснення; оптимальною температурою процесу є 450° С.

Процес розпочинають при температурі 600° С, що забезпечує максимальну його швидкість, після чого поступово зменшують температуру до оптимальної. При цьому процес проходить в надлишку кисню (повітря). Найбільш активним каталізатором є платина, найменш активним, але найбільш дешевим є ферум(III) оксид. Найбільш поширеного застосування набув ванадієвий каталізатор, який складається із

7%  $V_2O_5$  і оксидів лужних металів ( $K_2O$ ), де носієм каталізатора служить силіцій(IV) оксид чи алюмосилікати.

$$\frac{dC_{SO_2}}{dt_{SO_2}} = C_{SO_2} \left( \frac{C_{SO_2} - C_{SO_2}^*}{C_{SO_2}} \right)^{0,8}. \quad (111)$$

Зміна швидкості реакції при підвищенні температури зумовлена збільшенням константи рівноваги хімічної реакції та зменшенням ступеня перетворення.

Таблиця 5.2

Залежність константи k від температури

Температура, °C	450	500	550	600
k	1,05	2,9	7,03	15,68

В результаті чого для заданого ступеня перетворення відповідає певна оптимальна температура: зі збільшенням оптимального ступеня перетворення оптимальна температура зменшується (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Оптимальна температура при різних ступенях перетворення

Ступінь перетворення, x, %	70	80	90
Оптимальна температура, °C	580	520	480

Організувати температурний режим окиснення  $SO_2$  в  $SO_3$  в умовах, які б повністю відповідали лінії оптимальних температур, неможливо. Тому процес здійснюють у декілька стадій з проміжним відведенням теплоти. Здебільшого застосовують п'ятистадійний процес окиснення. На кожній стадії процес відбувається адіабатично, доки температура не досягне оптимального значення. Подальше здійснення адіабатичного процесу недоцільне, тому газ охолоджують і подають на наступну стадію окиснення.

Таблиця 5.4

Вплив тиску на рівновагу при температурі 600° C

Тиск, МН/м <sup>2</sup>	0,0981	0,981	9,81
Рівноважний ступінь окиснення	73,4	89,5	96,4

Згідно з табл. 5.4, при збільшенні тиску рівновага зміститься у бік утворення продуктів реакції. Ступінь окиснення сульфур(IV) оксиду збільшується при надлишку кисню: наприклад, при тиску 101,3 кПа за температури 450° С і вмісту кисню 5% ступінь окиснення складає 87,5%, а при вмісті 11% кисню – 97,5%.

Найчастіше для окиснення SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> використовують поличкові контактні апарати з винесеним теплообмінником. Схема теплообміну передбачає максимальне використання теплоти реакції для підігрівання і одночасного охолодження.

### 5.3.3. Абсорбція SO<sub>3</sub> з одержанням сульфатної кислоти

Хімічна модель процесу абсорбції сульфур(VI) оксиду SO<sub>3</sub>

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + Q. \quad (112)$$

Фізико-хімічна характеристика: реакція гетерогенна, оборотна, екзотермічна.

Взаємодія сульфур(VI) оксиду SO<sub>3</sub> з парами води буде призводити до утворення туману сульфатної кислоти, який дуже важко вловлювати. Діаграма фазової рівноваги пара – рідина для системи H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – SO<sub>3</sub> показує, що оптимальним абсорбентом SO<sub>3</sub> буде 98,3% сульфатна кислота (технічна назва – моногідрат), яка відповідає азеотропному складу. Над цією кислотою немає ні парів води, ні парів сірки(VI) оксиду, однак парціальний тиск парів самої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> може бути значним, що також знижує ступінь абсорбції SO<sub>3</sub>. Але за температури нижче як 100° С рівноважний тиск парів сульфатної кислоти дуже малий і можна досягнути повного абсорбування сульфур(VI) оксиду. Процес проводять в насадкових абсорберах із протитечією газу та концентрованої кислоти.

Отже, для забезпечення високого ступеня поглинання концентрація сульфатної кислоти в абсорбері повинна бути близькою до 98,3%, а температура – нижчою як 100° С. Концентрація сульфатної кислоти в абсорбері зростає всього на 0,3-0,5%, а необхідний температурний режим забезпечують великим об'ємом кислоти, яка подається на зрошення абсорбера.

Циркуляційну кислоту перед подаванням на абсорбцію охолоджують у теплообмінниках.

#### 5.4. Функціональна схема виробництва сульфатної кислоти

Зараз у промисловості використовують декілька схем виробництва сульфатної кислоти, зокрема, одинарного контактування, подвійного контактування і подвійної абсорбції та циклічні схеми.

Для збільшення продуктивності за сульфатною кислотою і зменшення викидів у довкілля токсичної домішки сульфур(IV) оксиду застосовують схеми з подвійним контактуванням та абсорбцією або ж процес здійснюють за циклічною (замкнутою) схемою з використанням технічного кисню (рис. 22).

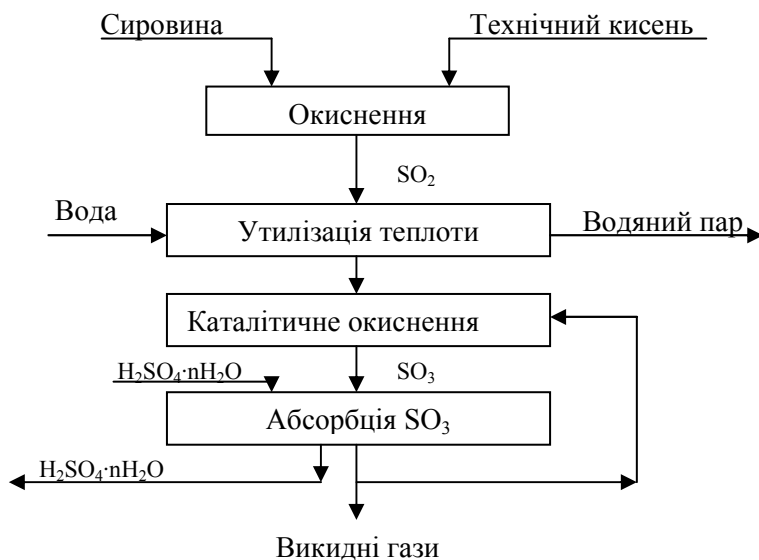


Рис. 22. Функціональна схема виробництва сульфатної кислоти циклічним методом

## **5.5. Технологічна схема виробництва сульфатної кислоти**

### **5.5.1. Технологічна схема отримання сульфур(IV) оксиду $\text{SO}_2$**

#### **5.5.1.1. Отримання сульфур(IV) оксиду $\text{SO}_2$ із колчедану**

Продуктом спалювання сульфатного колчедану є газ, який є сумішшю сульфур(IV) оксиду  $\text{SO}_2$  з азотом  $\text{N}_2$ , киснем  $\text{O}_2$  та іншими речовинами.

Сульфур(IV) оксид (ульфітний газ,  $\text{SO}_2$ ) використовується не тільки у виробництві сульфатної кислоти, а й деяких інших продуктів (целюлози сульфітним способом, сульфіту натрію тощо).

Часто виробництво сульфатної кислоти базується на спалюванні сірки. Сірка плавиться при  $113^\circ \text{C}$  і легко згоряє у повітрі без утворювання відходів та проміжних продуктів. Але сірка у кілька разів дорожча за сульфатний колчедан (пірит).

Для обпалювання використовуються печі різних конструкцій. Зараз найбільш поширеними є печі спалювання у киплячому шарі (КШ). Схема установки для обпалювання залізного колчедану наведена на рис. 23.

Піч КШ – футерована камера, у нижній частині якої знаходиться газорозподільча решітка, на яку безперервно поступає матеріал (сірка або пірит). Під решітку подається повітря зі швидкістю, яка забезпечує перехід частинок у зважений стан. Такі печі переробляють сірки приблизно  $1800 \text{ кг/м}^3$  на добу. Газ, що отримується, містить до 14%  $\text{SO}_2$ . Теплота реакції горіння колчедану (піриту) використовується для отримання пари.

При використанні колчедану як сировини утворюється багато пилу – до  $300 \text{ г/м}^3$  газу. Для очищення газу його пропускають крізь циклон (груба очистка), а потім – через електрофільтри (тонка очистка). При спалюванні чистої сірки очищення газу не потрібне.

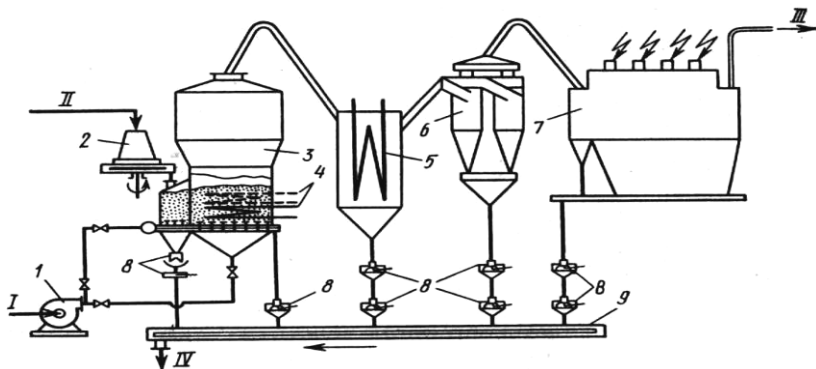


Рис. 23. Типова схема обпалення колчедану у пічному відділенні сульфатнокислотного цеху:

1 – вентилятор; 2 – тарілчастий живильник; 3 – піч КШ; 4 – труби парового котла; 5 – паровий котел-утилізатор; 6 – блок циклонних пиловловлювачів; 7 – електрофільтр; 8 – розвантажувальні пристрої для огарку; 9 – шкребковий транспортер; I – повітря; II – колчедан; III – газ обпалення на виробництво сульфатної кислоти; IV – огарок

#### 5.5.1.2. Отримання сульфур(IV) оксиду $\text{SO}_2$ методом спалювання сірки

Перед подаванням сірки в піч для спалювання її попередньо плавлять. Одержаний розплав фільтрують з метою відділення механічних та бітумінозних домішок, які можуть забивати форсунки, забруднювати пічний газ продуктами згоряння бітумів.

Циклонна піч для спалювання сірки складається з двох горизонтальних циліндрів – форкамери 1 і камер допалювання 2 і 3.

Для зниження температури зовнішньої оболонки печі передбачено повітряну оболонку («сорочку») 4. У форкамеру механічними форсунками 8 тангенційно подається розплавлена сірка, а через дві групи сопел 7 тангенційно вдувають повітря. Утворена газова суміш із форкамери 1 через перетискувальне кільце 6 надходить у камеру допалювання 2, де також розміщені повітряні сопла 9 і форсунки 10 для подавання сірки. З першої

камери допалювання через перетискувальне кільце 5 газ надходить у другу камеру допалювання 3, де догоряють залишки сірки (у проміжку між перетискувальними кільцями 5 до газу додають повітря).

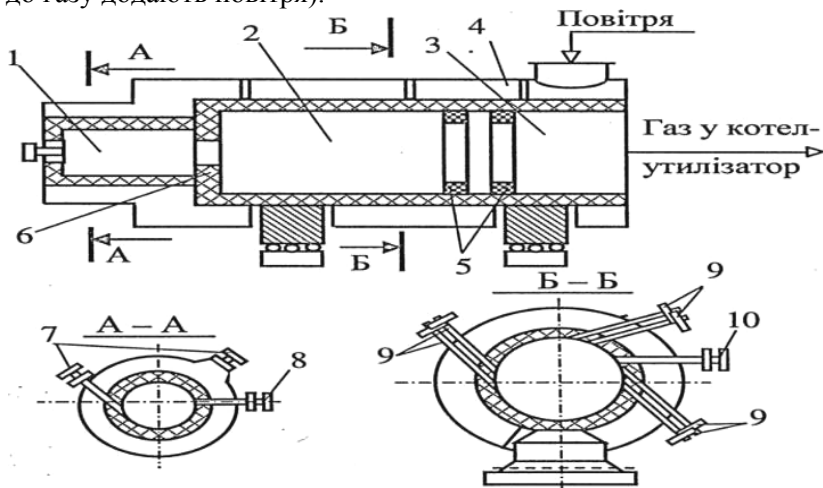


Рис. 24. Циклонна піч для спалювання сірки:

- 1 – форкамера; 2, 3 – камери допалювання; 4 – повітряний короб;  
5, 6 – перетискувальні кільця; 7, 9 – сота для подавання повітря;  
8, 10 – форсунки для подавання сірки

Із печі утворений пічний газ надходить у котел-утилізатор, а з нього – у відділення контактного окиснення сульфур(IV) до сульфур(VI) оксиду. Перед подаванням на діляницю контактного окиснення пічний газ попередньо очищають. Очищення газу полягає тільки в його осушуванні, бо сірка, яку спалюють, майже не містить домішок, які були б каталітичними отрутами. Оскільки осушування концентрованою сульфатною кислотою відбувається за низьких температур, осушувати доцільно не пічний газ, який вимагав би попереднього охолодження, а холодне повітря, яке подається на спалювання сірки. За цих умов випалювальний газ матиме лише мінімальний (допустимий) вміст парів води.



### 5.5.2. Технологічна схема отримання сульфур(IV) оксиду $\text{SO}_2$

Газ, що містить 10%  $\text{SO}_2$  з температурою більш за  $1000^\circ\text{C}$ , охолоджується у паровому котлі і поступає у п'ятишаровий контактний апарат. У трьох верхніх шарах каталізатора відбувається окиснення  $\text{SO}_2$  на 60% в кожному, а температура підвищується адіабатно. Газ охолоджується між полицями. На виході з третього шару ступінь перетворення становить 93-95%. Після п'ятого шару – 99,5%.

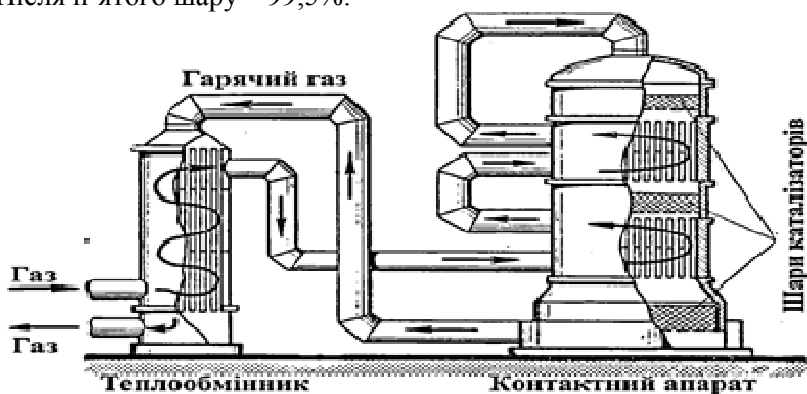


Рис. 25. Технологічна схема окиснення сульфур(IV) оксиду

Каталізатор працює при  $400-600^\circ\text{C}$ . Оптимальний температурний режим повинен бути таким: починати процес при максимальній температурі  $600^\circ\text{C}$ , а потім безперервно відводити теплоту реакції з тим, щоб закінчити каталіз при мінімальній температурі  $400^\circ\text{C}$ . Для забезпечення такого режиму найзручнішими є 4-5-поличкові апарати зі ступінчастим відведенням тепла між полицями. Продуктивність – від 50 до 500 т на добу. Діаметр апарата 12 м, висота – 30 м.

### 5.5.3. Технологічна схема абсорбції сульфур(VI) оксиду $\text{SO}_3$

Абсорбція  $\text{SO}_3$  проводиться в баштах з насадкою, які зрошуються розчином кислоти, що містить 98,3-98,6% сульфатної кислоти.

Така кислота в техніці називається моногідратом і є азеотропною сумішшю з водою. Для покращення абсорбції кислоту, яка поступає в абсорбер, охолоджують (рис. 26) у трубчастих холодильниках повітрям або водою до 60-70° С. В абсорберах і сушильних башті кількість зрошувальної кислоти, яка циркулює, в багато разів перевищує необхідну для поглинання  $\text{SO}_3$ .

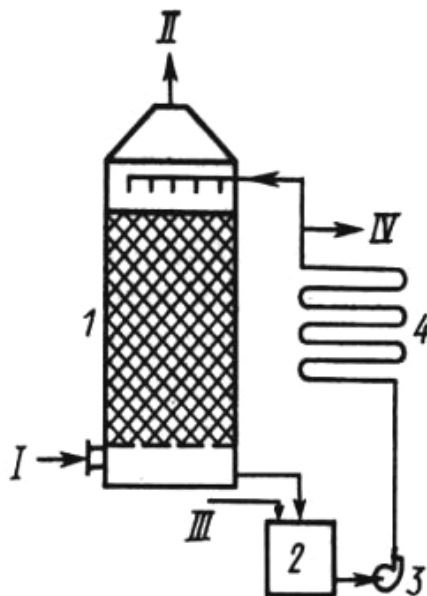


Рис. 26. Схема циркуляційної хемосорбції сульфур(IV) оксиду:  
 1 – башта з насадкою; 2 – збірник кислоти; 3 – відцентровий насос;  
 4 – холодильник; I – вхід газу; II – вихід газу; III – живильна кислота;  
 IV – кислота-продукт

Теплота реакції використовується для підігрівання повітря, яке поступає в піч спалювання сірки і для нагрівання газу, що направляється в апарат після першої стадії абсорбції.

### 5.5.4. Загальна технологічна схема виробництва сульфатної кислоти

Технологічна схема виробництва сульфатної кислоти зображена на рис. 27.

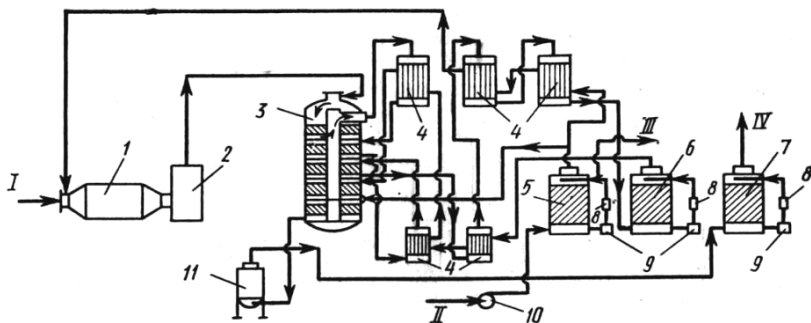


Рис. 27. Технологічна схема виробництва сульфатної кислоти:  
1 – піч спалювання; 2 – паровий котел; 3 – контактний апарат;  
4 – теплообмінник; 5 – сушильна башта; 6, 7 – моногідратні абсорбери; 8 – холодильники кислоти; 9 – збірники кислоти;  
10 – повітрودувка; 11 – економайзер; I – сірка; II – повітря;  
III – кислота (купоросна олія на склад); IV – газ в атмосферу

На 1 т моногідрату сульфатної кислоти витрачається  $\approx 0,34$  т сірки,  $70 \text{ м}^3$  води і  $85 \text{ кВт} \cdot \text{год}$  електроенергії. Коефіцієнт використання сірки складає 0,95.

### 5.6. Автоматизація виробництва сульфатної кислоти

Виробництво сульфатної кислоти – це велика кількість апаратів, зв'язаних між собою одним технологічним процесом, характеризується високою корозійною активністю, що може призводити до зупинки всієї системи, окремих вузлів або апаратів. Для забезпечення нормальної роботи системи, особливо систем великої одиничної потужності, застосовують контрольно-вимірювальні прилади та ті, що реєструють показники, які винесені на центральний пульт управління

(ЦПУ). Прилади встановлюють на апаратах. Для регулювання температури, витрати і тиску застосовується автоматична система управління (АСУ) або система автоматичного регулювання (САР).

Необхідне автоматичне регулювання постійності концентрації  $\text{SO}_2$  в газі, що виділяється з пічного відділення, а також стабілізація температури.

Від організації роботи контактного апарата залежить нормальна робота всього виробництва. При серйозних порушеннях процесу контактування зупиняється робота усього цеху.

На рис. 28 показана схема автоматизації печі КШ.

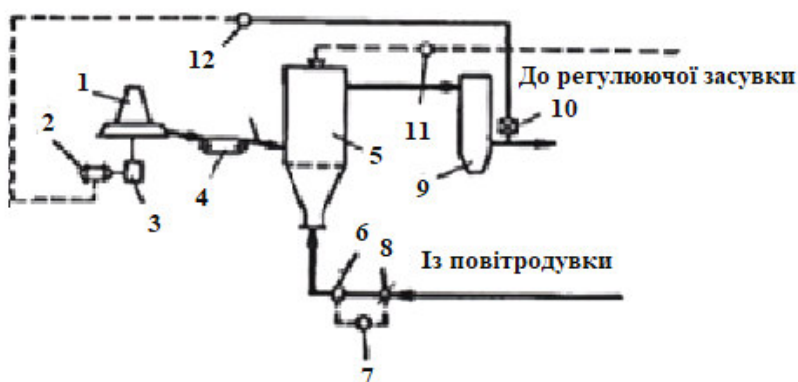


Рис. 28. Схема автоматичного керування печі КШ для обпалювання колчедану:

- 1 – тарілчастий живильник; 2 – привод живильника;
- 3 – редуктор; 4 – проміжний транспортер; 5 – піч; 6 – діафрагма;
- 7, 11, 12 – регулятори; 8 – регулююча заслінка; 9 – котел-утилізатор;
- 10 – газоаналізатор (для БОД)

Повітря через регулюючу засувку та діафрагму поступає в нижню частину печі КШ. Імпульс від діафрагми діє на засувку. Від ступеня її відкриття залежить кількість повітря, що потрапляє в піч. Концентрацію  $\text{SO}_2$  в обпалювальному газі регулюють зміною швидкості обертання тарілчастого живильника, з допомогою якого колчедан подають в піч.

Імпульс від газоаналізатора, встановленого після котла – утилізатора, діє на швидкість обертання тарілкового живильника через регулятор. Регулятором підтримується необхідне розрідження: регулятор з'єднаний з засувкою на газопроводі. Концентрація  $\text{SO}_2$  в пічному газі на виході підтримується з точністю  $\pm 0,5$  об'ємних відсотків.

Автоматизація пічного відділення, що працює на колчедані з застосуванням печі КІІІ, пов'язана з підтриманням стабільної концентрації  $\text{SO}_2$  в газі.

Така концентрація  $\text{SO}_2$  в газі підтримується методом зміни концентрації газу за сигналом від газоаналізатора через регулятор, що діє на зміну подачі повітря в піч. Цей метод є найбільш швидкодіючим порівняно з дією імпульсу від газоаналізатора, що змінює швидкість обертання живильника печі колчеданом.

**Автоматизація контактного відділення** (рис. 29). Метою управління процесом окиснення  $\text{SO}_2$  в контактному апараті є досягнення максимального виходу  $\text{SO}_3$ , тобто досягнення максимального ступеня контактування. Ступінь контактування залежить від активності каталізатора і складу газу, початкової температури газу, що поступає на перший шар контактного апарата. Стабілізація концентрації  $\text{SO}_3$  на виході забезпечується, в першу чергу, завдяки підсмоктуванню повітря перед сушильною баштою. Імпульс від газоаналізатора, що має вміст  $\text{SO}_2$  в пічному газі, поступає на регулятор, який управляє регулюючим клапаном перед сушильною баштою. Одночасно з підтримкою концентрації газу регулюється його температура на вході в апарат, що визначається температурою запалювання контактної маси. Сульфур(VI) оксид після сушильної башти і бризковловлювач подається турбогазовдувкою в теплообмінник; проміжні теплообмінники третього, другого і першого шарів, де нагріваються до температури запалювання каталізатора, і потім на перший шар каталізатора в контактний апарат при цьому одночасно проходить охолодження газу, нагрітого завдяки окисненню  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ .

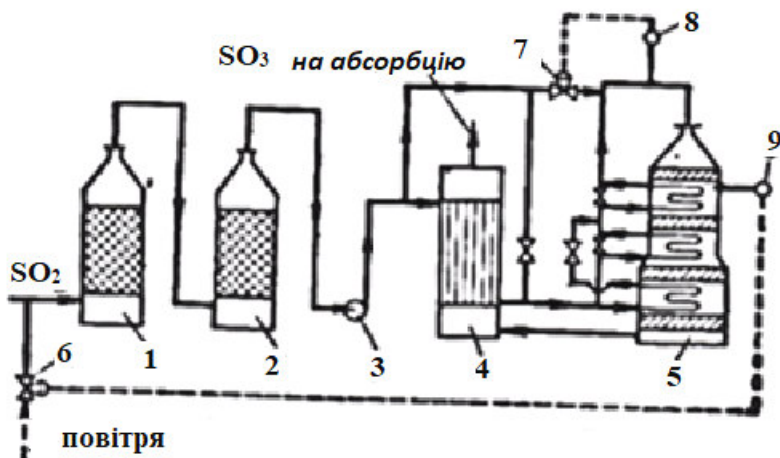


Рис. 29. Схема автоматизації контактного вузла:

- 1 – сушильна башта; 2 – бризковловлювач; 3 – турбогазовудка;  
 4 – зовнішній теплообмінник; 5 – контактний апарат;  
 6, 7 – регулюючі клапани; 8, 9 – регулятори температури з термопарами

Постійність температури газу на вході в апарат підтримується з допомогою клапана, що регулює подачу холодного газу після першого шару контактної маси, крім зовнішнього теплообмінника. Датчиком служить термопара, з'єднана з регулюючими клапанами.

Автоматизація процесу окиснення  $\text{SO}_2$  дозволяє регулювати температуру газу з точністю  $\pm 0,5^\circ \text{C}$  і концентрацію  $\text{SO}_2$  з точністю  $\pm 0,3\%$ , що забезпечує збільшення ступеня окиснення на  $0,75\%$  порівняно з ручним управлінням. Автоматизація процесу окиснення  $\text{SO}_2$  в апаратах великої потужності пов'язана з необхідністю більш тонкого регулювання температури по шарах, що змінюються внаслідок нерівномірного розподілу газу через шари каталізатора.

## 5.7. Розрахунок матеріального балансу спалювання сульфатного колчедану

Флотаційний колчедан містить мінерал пірит  $\text{FeS}_2$ , при випаленні якого утворюється сульфур(IV) оксид, що є сировиною для отримання сульфатної кислоти.

Оскільки флотаційний колчедан, що надходить в процес, і кисень, що подається з повітрям, містять вологу, то при складанні балансу в статті «Надходження», окрім колчедану і повітря, необхідно враховувати вологу колчедану і пари води з повітря.

У статті «Витрати» необхідно враховувати масу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (огарка) і масу основних компонентів, що входять до складу газової суміші, що утворюється.

З врахуванням приведених даних загальне рівняння матеріального балансу в нашому випадку запишеться у вигляді:

$$B_{\text{КОЛ.}} + B_{\text{ВОЛ.КОЛ.}} + B_{\text{ПОВ.}} + B_{\text{ВОЛ.ПОВ.}} = B_{\text{ОГ.}} + B_{\text{SO}_2} + B_{\text{SO}_3} + B_{\text{O}_2} + B_{\text{N}_2} + B_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (113)$$

де  $B_{\text{КОЛ.}}$ ,  $B_{\text{ВОЛ.КОЛ.}}$ ,  $B_{\text{ПОВ.}}$ ,  $B_{\text{ВОЛ.ПОВ.}}$  – відповідно маси спалюваного колчедану (сухого), води в колчедані, повітря (сухого), води в повітрі,  $\text{кг} \cdot \text{год}^{-1}$ ;  $B_{\text{ОГ.}}$ ,  $B_{\text{SO}_2}$ ,  $B_{\text{SO}_3}$ ,  $B_{\text{O}_2}$ ,  $B_{\text{N}_2}$ ,  $B_{\text{H}_2\text{O}}$  – відповідно маса огарка, що утворюється, а також маси  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{кг} \cdot \text{год}^{-1}$ .

Продуктивність печі в перерахунку на сульфатну кислоту (100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{кг} \cdot \text{год}^{-1}$ ):

Таблиця 5.5

Продуктивність печі в перерахунку на сульфатну кислоту

Варіант	1	2	3	4	5	6	7
$B_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	20833	21333	21833	22333	22833	23333	23833

Ступінь використання Сульфуру в колчедані  $\beta = 0,885$ .

Вміст, %:

- сульфур в сухому колчедані  $C_S = 41$ ;
- волога в колчедані  $C_{\text{ВОЛ.}} = 6$ ;
- сульфур в огарку  $C_{\text{ОГ.}} = 1$ ;
- $\text{SO}_2$  у сухому обпалювальному газі  $C_{\text{SO}_2} = 14,5$ ;
- $\text{SO}_3$  у сухому обпалювальному газі  $C_{\text{SO}_3} = 0,1$ .

Відносна вологість повітря  $\varphi = 50\%$ .

### 5.7.1. Приклад виконання розрахунків (для $B_{H_2SO_4} = 20833$ кг)

Кількість сульфатного колчедану, потрібного для забезпечення продуктивності печі

$$B_{\Pi} = \frac{M_S B_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4} \beta} = \frac{32,06 \cdot 20833 \cdot 1000}{98,08 \cdot 885} = 7695 \left( \frac{\text{кг}}{\text{год}} \right) . \quad (114)$$

Маса сухого колчедану

$$B_{\text{КОЛ.}} = \frac{B_S \cdot 100}{C_S} = \frac{7695 \cdot 100}{41} = 18768 \left( \frac{\text{кг}}{\text{год}} \right) . \quad (115)$$

Маса води в колчедані

$$B_{\text{ВОЛ.КОЛ.}} = \frac{B_{\text{КОЛ.}} C_{\text{ВОЛ.}}}{100 - C_{\text{ВОЛ.}}} = \frac{18768 \cdot 6}{100 - 6} = 1198 \left( \frac{\text{кг}}{\text{год}} \right) . \quad (116)$$

Маса огарка визначаємо за формулою

$$B_{\text{ОГ.}} = \frac{(160 - C_S) B_{\text{КОЛ.}}}{160 - C_{S(\text{ОГ.})}} = \frac{160 - 41}{160 - 1} \cdot 18768 = 0,748 \cdot 18768 = 14038 \left( \frac{\text{кг}}{\text{год}} \right) . \quad (117)$$

Маса Сульфуру з огарком

$$B_{S(\text{ОГ.})} = \frac{B_{\text{ОГ.}} C_{S(\text{ОГ.})}}{100} = \frac{14038 \cdot 1}{100} = 140 \left( \frac{\text{кг}}{\text{год}} \right) . \quad (118)$$

Втрати Сульфуру з огарком

$$\frac{B_{S(\text{ОГ.})} \cdot 100}{B_S} = \frac{140 \cdot 100}{7695} = 1,82 (\%) . \quad (119)$$

Маса вигорілого Сульфуру:



$$B_S - B_{S(o_2)} = 7695 - 140 = 7555 \left( \frac{\text{кг}}{\text{год}} \right). \quad (120)$$

Загальний об'єм  $SO_2 + SO_3$

$$V_{SO_2+SO_3} = \frac{(B_S - B_{S(o_2)}) \cdot 22,4}{M_S} = \frac{7555 \cdot 22,4}{32,06} = 5279 \left( \frac{\text{м}^3}{\text{год}} \right). \quad (121)$$

Тут і далі в розрахунку об'єм газів приведений до нормальних умов. Об'єм  $SO_2$  визначається

$$V_{SO_2} = \frac{V_{SO_2+SO_3} \cdot C_{SO_2}}{C_{SO_2} + C_{SO_3}} = \frac{5279 \cdot 14,5}{14,5 + 0,1} = 5243 \left( \frac{\text{м}^3}{\text{год}} \right). \quad (122)$$

Об'єм  $SO_3$

$$V_{SO_3} = V_{SO_2+SO_3} - V_{SO_2} = 5279 - 5243 = 36 \left( \frac{\text{м}^3}{\text{год}} \right). \quad (123)$$

Концентрація кисню в обпалювальному газі визначається за формулою

$$C_{O_2} - n \rightarrow \left[ m - \frac{n(m-1)}{100} \right] C_{SO_2} - \left[ m + 0,5 \frac{(m-0,5)}{100} \right] C_{SO_3}, \quad (124)$$

де  $n$  – вміст кисню в повітрі ( $n = 21\%$ );  $m$  – стехіометричне відношення числа молекул кисню до молекул  $SO_2$  ( $m = 1,375$ ), %

$$C_{O_2} = 21 - 1,375 - \frac{21 \cdot (1,375 - 1)}{100} 14,5 - 1,375 + 0,5 \frac{21 \cdot (1,375 - 0,5)}{100} \cdot 0,1 = 2,06. \quad (125)$$

Об'єм сухого обпалювального газу,  $\text{м}^3/\text{год}$

$$V_r = \frac{V_{SO_2} \cdot 100}{C_{SO_2}} = \frac{5243 \cdot 100}{14,5} = 36159. \quad (126)$$

Об'єм кисню в обпалювальному газі,  $\text{м}^3/\text{год}$

$$V_{O_2} = \frac{V_r C_{O_2}}{100} = \frac{36159 \cdot 2,057}{100} = 744. \quad (127)$$

Об'єм азоту в обпалювальному газі, м<sup>3</sup>/год

$$V_{N_2} = V_{\Gamma} - (V_{SO_2} + V_{SO_3} + V_{O_2}) = 36159 - (5243 + 36 + 744) = 30136 . \quad (128)$$

Об'єм сухого повітря, що надходить на випалення колчедану (повітря містить 79% N<sub>2</sub>), м<sup>3</sup>/год

$$V_{\text{пов.}} = \frac{V_{N_2} \cdot 100}{C_{N_2}} = \frac{30136 \cdot 100}{79} = 38147 . \quad (129)$$

Об'єм пари води в повітрі (при 20° С і відносній вологості повітря  $\varphi = 50\%$ , тиск пари води в ньому дорівнює  $p_{H_2O} = 1,17$  кПа, м<sup>3</sup>/год,

$$V'_{H_2O} = \frac{V_{\text{нов}} p_{H_2O}}{760 - p_{H_2O}} = \frac{38147 \cdot 8,77}{760 - 8,77} = 445 . \quad (130)$$

Загальний об'єм пари води в обпалювальному газі, м<sup>3</sup>/год

$$V_{H_2O} = \frac{B_{\text{вол.}} \cdot 22,4}{M_{H_2O}} + V'_{H_2O} = \frac{1198 \cdot 22,4}{18} + 445 = 1936 . \quad (131)$$

Отримані за розрахунками дані наведені в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6

Матеріальний баланс печі КС-450

Надходження	Кількість		Витрати	Кількість	
	кг · год <sup>-1</sup>	м <sup>3</sup> · год <sup>-1</sup>		кг · год <sup>-1</sup>	м <sup>3</sup> · год <sup>-1</sup>
Колчедан	18768	-	Огарок	14038	
Волога в колчедані	1198	-	Опалюваний газ:		
Сухе повітря	49400	38147		15337	5243
				129	36
				1063	744
				37600	30136
Волога з повітрям	358	445		1556	1936
Всього	69724	38592	Всього	69724	38095

### **Контрольні запитання**

1. Вкажіть сорти сульфатної кислоти.
2. Вкажіть реакції, що протікають при спалюванні колчедану.
3. Вкажіть оптимальні умови спалювання колчедану.
4. Складіть принципову схему печі для спалювання колчедану.
5. Вкажіть каталізатори, які використовуються у виробництві сульфатної кислоти.
6. Складіть функціональну схему виробництва сульфатної кислоти контактним методом.
7. Охарактеризуйте загальні хімічні процеси виробництва сульфатної кислоти.
8. Вкажіть оптимальні параметри поглинання  $\text{SO}_3$ .
9. Назвіть апаратуру для виробництва сульфатної кислоти контактним методом.
10. Яка сировина використовується для виробництва сульфатної кислоти?

### **Завдання для самоконтролю**

1. Безводна 100% сульфатна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (моногідрат):
  - а) важка, масляниста рідина, яка змішується з водою у всіх співвідношеннях з виділенням великої кількості тепла, кипить при температурі  $296^\circ \text{C}$  і замерзає при  $-10^\circ \text{C}$ ;
  - б) легка, масляниста рідина, яка змішується з водою у всіх співвідношеннях з поглинанням великої кількості тепла, кипить при температурі  $296^\circ \text{C}$  і замерзає при  $-10^\circ \text{C}$ ;
  - в) важка, масляниста рідина, яка не змішується з водою, кипить при температурі  $296^\circ \text{C}$  і замерзає при  $-100^\circ \text{C}$ ;
  - г) тверда речовина, яка змішується з водою у всіх співвідношеннях з виділенням великої кількості тепла та кипить при температурі  $296^\circ \text{C}$ , а замерзає при  $-10^\circ \text{C}$ ;
  - д) яка змішується з водою у всіх співвідношеннях з виділенням великої кількості тепла, кипить при температурі  $96^\circ \text{C}$  і замерзає при  $-100^\circ \text{C}$ .

2. Формула сульфатної кислоти:
- а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - б)  $\text{H}_2\text{S}$ ;
  - в)  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ;
  - г)  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ;
  - д)  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
3. Хімічна формула піриту має вигляд:
- а)  $\text{FeS}_2$ ;
  - б)  $\text{FeS}$ ;
  - в)  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ;
  - г)  $\text{FeSO}_4$ ;
  - д)  $\text{FeSO}_3$ .
4. Молекулярна маса сульфатної кислоти:
- а) 98,08 г/моль;
  - б) 68,08 г/моль;
  - в) 288 г/моль;
  - г) 36,5 г/моль;
  - д) 44 г/моль.
5. Азеотропна суміш сульфатної кислоти містить:
- а) 98,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - б) 88,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - в) 78,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - г) 88,9%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - д) 99,9%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## Розділ 6. ВИРОБНИЦТВО НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

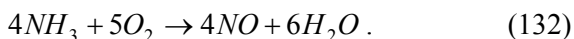
### 6.1. Застосування нітратної кислоти

Чиста нітратна кислота при звичайних умовах – безколірна рідина з температурою кристалізації – 41° С та температурою кипіння – 86° С. Нітратна кислота – дуже сильний окисник. Багато органічних речовин під дією нітратної кислоти руйнується, а деякі – спалахують. Особливо сильна як окисник розбавлена нітратна кислота. Концентрована нітратна кислота пасивує метали (залізо, алюміній тощо), тому у виробництві нітратної кислоти можна використовувати конструкційні сталі. Нітратну кислоту виробляють з амоніаку. Промисловість випускає нітратну кислоту двох видів: розбавлену (50-60%) і концентровану (96-98%). Розбавлена використовується для виробництва добрив, концентрована – у виробництві вибухових речовин, барвників, пластмас тощо.

### 6.2. Отримання нітратної кислоти

В основі способу отримання розбавленої нітратної кислоти лежать наступні реакції:

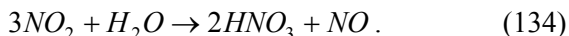
1. Контактне окиснення амоніаку до нітроген(II) оксиду



2. Окиснення нітроген(II) оксиду до нітроген(IV) оксиду



3. Абсорбція нітроген(IV) оксиду водою, виділення нітратної кислоти

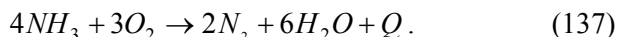
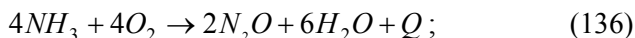
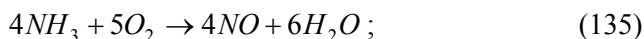


4. Повторне окиснення виділеного нітроген(II) оксиду NO до нітроген(IV) оксиду NO<sub>2</sub> та його абсорбція.

### **6.3. Хімічна модель виробництва нітратної кислоти. Фізико-хімічна характеристика стадій виробництва нітратної кислоти**

#### **6.3.1. Одержання нітроген(II) оксиду**

За хімічною моделлю, залежно від умов, при виробництві нітратної кислоти протікають реакції



Ці реакції незворотні, і напрямок процесу визначається співвідношенням швидкостей. Без каталізаторів окиснення амоніаку проходить за третьою реакцією. Для виробництва нітратної кислоти необхідне найбільш повне окиснення амоніаку за реакцією (135), через це використовують каталізатори, які вибірково прискорюють цю реакцію. На практиці ступінь окиснення амоніаку досягається майже на 98%. Суміш водяної пари, NO і NO<sub>2</sub> має назву «нітрозні гази», при цьому N<sub>2</sub>O розглядається як забрудник.

Процес окиснення проходить тільки при високих температурах, але надто висока температура (більша 900° С) призводить до утворення елементарного азоту. Каталізаторами слугують платина та її сплави з металами платинової групи, оксиди феруму, марганцю, кобальту тощо.

Донині на хімічних підприємствах для синтезу нітратної кислоти використовують платиновий каталізатор. Платинові каталізатори використовують у вигляді зв'язаних сіток з тонкого дроту (0,06-0,09 мм).

Використовують сітки із платиново-родієвих сплавів (5-10% родію), що мають меншу схильність до руйнування в процесі їх експлуатації.

Процес окиснення амоніаку до нітроген(II) оксиду на платиновому каталізаторі протікає з великою швидкістю. Особливістю процесу є те, що час контакту газів в реакційній

зоні має бути в межах  $(0,0001 \div 0,0002)$  с для того, щоб запобігти утворенню побічних продуктів.

Для забезпечення визначеного часу перебування газів в зоні каталізу в контактний апарат встановлюють декілька сіток, складених пакетом, причому газова суміш послідовно проходить всі сітки. Для установок, які працюють при атмосферному тиску, встановлюють 3÷4 сітки, при використанні підвищених тисків – пакет складають із 15÷20 сіток.

Загальна швидкість процесу окиснення, залежно від конструкції апарата та технологічного режиму, визначається дифузією амоніаку із ядра газового потоку до поверхні платини, і лише при дуже сильному перемішуванні – взаємодією амоніаку з киснем, який є адсорбований на платині.

В умовах процесу окиснення амоніаку платиновий каталізатор поступово стає рихлим, втрачає свою початкову міць, а дрібні частинки його виносяться з газовим потоком. В установках, які працюють при атмосферному тиску, при температурі  $800^{\circ}\text{C}$  втрати платинового каталізатора на 1 т азотної кислоти складають  $(0,04 \div 0,06)$  г. З підвищенням тиску та температури ці втрати ростуть.

Платину, яка виноситься із апаратів, частково вловлюють, але значна частина її втрачається. Коли втрати досягають 30% від початкової маси сітки, їх (сітки) направляють на регенерацію. Платино-родієві сітки в установках, які працюють при атмосферному тиску, мають термін служби 1,5 років.

Таким чином, контактне окиснення амоніаку є багатоетапним гетерокаталітичним процесом, який відбувається у зовнішньо-дифузійній зоні і лімітується дифузією амоніаку до поверхні каталізатора. На вихід нітроген(II) оксиду впливають: температура, час контактування, тиск, співвідношення реагентів у газовій суміші.

Найбільший вплив на вихід нітроген(II) оксиду має температура. Значення оптимальної температури залежить від тиску. Так, при тиску 0,1 МПа оптимальна температура –  $800^{\circ}\text{C}$ , а при 0,8 МПа –  $900^{\circ}\text{C}$ . При цьому, із ростом тиску вихід нітроген(II) оксиду падає, а також відбувається посилене руйнування каталізатора. З іншого боку, застосування

підвищених тисків дає змогу зменшити габарити апаратів, збільшити їх продуктивність. Підвищення тиску позитивно впливає на статику і кінетику наступних стадій процесу, а саме окиснення нітроген(II) до нітроген(IV) оксиду і подальшою абсорбцією водою. Тому перетворення одержаних при підвищеному тиску нітрозних газів є економічно і технологічно доцільним.

Процес окиснення амоніаку відбувається у контактному апараті, схема якого зображена на рис. 30.

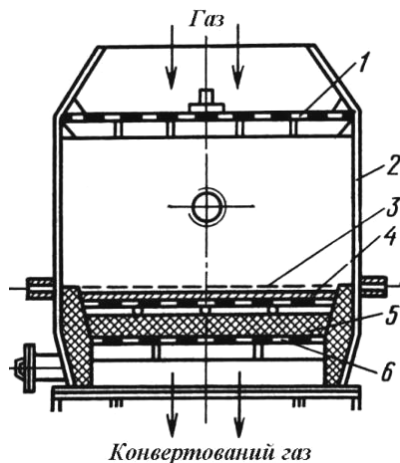
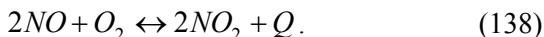


Рис. 31. Будова контактної камери для окиснення  $\text{NH}_3$ :

1 – розподільча решітка; 2 – корпус камери; 3 – платинова сітка;  
4 – шар неплатинового каталізатора; 5 – насадка; 6 – опорна решітка

### 6.3.2. Одержання нітроген(IV) оксиду

Хімічна модель процесу описується рівнянням



Фізико-хімічна реакція окиснення: оборотна, екзотермічна, відбувається зі зменшенням газового об'єму. Згідно з принципом Ле Шательє для зміщення рівноваги температуру треба зменшувати.



До температури 100° С рівновага повністю зміщена у бік утворення продуктів. Далі, коли збільшується температура – падає вихід продукту, хімічна рівновага зміщується у бік утворення вихідних речовин. За температури 700° С утворення нітроген(IV) оксиду не відбувається (див. табл. 6.1).

Таблиця 6.1

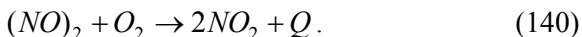
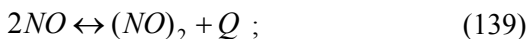
Залежність константи рівноваги від температури

Температура, °С	20	100	200	700
Значення К	$1,24 \cdot 10^{23}$	$1,82 \cdot 10^{27}$	$7,41 \cdot 10^3$	$2,12 \cdot 10^{-3}$

Тому для окиснення нітроген(II) до нітроген(IV) оксиду газову суміш, яка утворюється після окиснення амоніаку, необхідно охолодити до 100° С.

Стадія окиснення нітроген(II) до нітроген(IV) оксиду є найповільнішою і лімітуючою стадією виробництва нітратної кислоти.

Вплив температури на швидкість цієї реакції є аномальним, тобто, зі збільшенням температури – зменшується швидкість реакції. Пояснити таке явище можна стадійністю окиснення NO: спочатку утворюється димер нітроген(II) оксиду, який потім окиснюється до нітроген(IV) оксиду



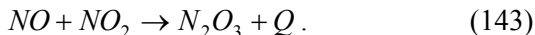
Реакція утворення димеру (139) є оборотною, екзотермічною, тому підвищення температури призведе до зміщення її рівноваги у бік дисоціації продуктів реакції, внаслідок чого парціальний тиск димеру  $(NO)_2$  зменшиться, відповідно швидкість утворення нітроген(IV) оксиду теж зменшиться. Швидкість цієї реакції

$$v = k \cdot p_{NO_2}^2 \cdot p_{O_2} . \quad (141)$$

Унаслідок охолодження газової суміші  $NO_2$  димеризується



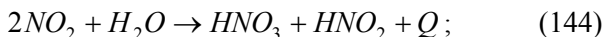
У газовій суміші може відбуватися взаємодія NO і  $NO_2$



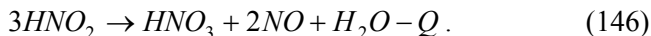
Окиснення здійснюється в об'ємі апаратів окиснювачів. Внаслідок окиснення NO утворюється газова суміш NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>.

### 6.3.3. Абсорбція (хемосорбція) нітроген(IV) оксиду

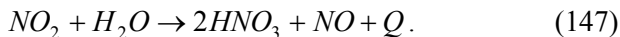
Абсорбція нітроген(IV) оксиду водою є кінцевою стадією виробництва нітратної кислоти. Нітроген(IV) оксид та його димер утворюють з водою нітратну кислоту при контакті з водою за реакціями



Нітритна кислота – сполука нестійка і розкладається за реакцією



Сумарне рівняння абсорбції нітроген(IV) оксиду водою



При переробці нітрозних газів у системах, що працюють при атмосферному тиску, з використанням аміачно-повітряної суміші (вміст амоніаку в АПС (10÷12)%) при звичайній температурі абсорбції нітроген(IV) оксиду може бути отримана тільки розбавлена нітратна кислота (48÷50)% HNO<sub>3</sub>. Зниження температури абсорбції призводить до зміщення рівноваги в сторону утворення більш концентрованої нітратної кислоти, але це дає незначний результат внаслідок зменшення швидкості реакції взаємодії нітроген(IV) оксиду з водою. Підвищення тиску до 10 атм дозволяє отримати нітратну кислоту з вмістом (60÷62)% HNO<sub>3</sub>.

При переробці АПС в нітратну кислоту при атмосферному тиску найбільш повільною стадією процесу є окиснення нітроген(II) до нітроген(IV) оксиду, і з цієї причини необхідно використовувати конструкції окиснювально-абсорбційних башт із збільшеними об'ємами. Заміна повітря чистим киснем дозволяє отримувати нітрозні гази з підвищеним вмістом оксиду

нітрогену та збільшувати швидкість окиснення нітроген(II) оксиду до нітроген(IV) оксиду.

#### 6.4. Функціональна схема одержання розведеної $\text{HNO}_3$

Контактне окиснення – багатостадійний гетерогенно-каталітичний процес, який відбувається у зовнішньодифузійній зоні і лімітується дифузією амоніаку до поверхні каталізатора. Функціональна модель синтезу представлена на рис. 31.

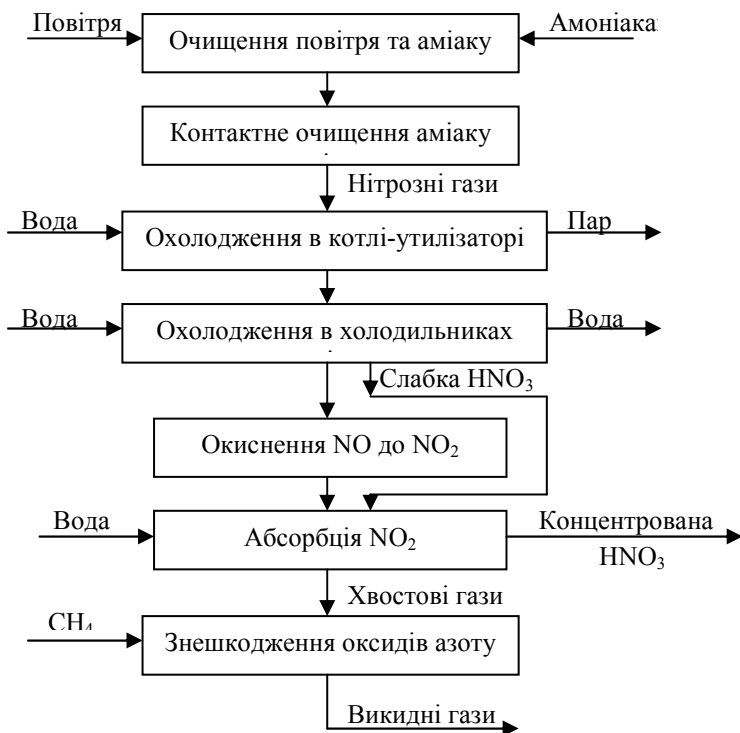


Рис. 31. Функціональна схема виробництва нітратної кислоти

Каталізатор, який застосовують за тиску  $P=0,1$  МПа, виготовляють із сплаву: платина, паладій, радій; а за тиску  $P=0,8$  МПа: платина і радій. Паладій збільшує активність

каталізатора за нижчих температур, а радій забезпечує підвищену міцність каталізаторних сіток. Поступово каталітична поверхня розрихлюється і це призводить до збільшення площі поверхні контакту газової суміші та каталізатора, тобто збільшується активність каталізатора, але далі він руйнується.

Наприклад, за  $P = 0,1$  МПа, а втрати платини складають  $(0,04 \div 0,06)$  г на 1 тону  $\text{HNO}_3$ , а за  $P = 0,8$  МПа відповідно  $(0,3 \div 0,4)$  г на 1 т кислоти.

В обох випадках намагаються створити розвинену площу контакту фаз для якомога повнішого поглинання  $\text{NO}_2$  і зменшити вільний об'єм для окиснення  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ , а також забезпечити відведення теплоти, яка виділяється під час перебігу реакції окиснення.

### **6.5. Технологічна схема виробництва розведеної нітратної кислоти**

В промисловості розведену нітратну кислоту отримують, застосовуючи 3 типи технологічних схем, що працюють за різних тисків:

1) під атмосферним тиском: менші втрати платини, але мала продуктивність, громіздка апаратура, великі капіталовкладення, витрати амоніаку тощо;

2) під підвищеним тиском  $(0,2 \div 1)$  МПа;

3) комбіновану, де окиснення амоніаку відбувається під атмосферним тиском, а окиснення  $\text{NO}$  і абсорбція  $\text{NO}_2$  водою – під підвищеним.

В наш час використовують 2 і 3 схеми. Вони працюють за принципом енерготехнологічних систем, в яких енергія газів, що відходять, і теплота реакції окиснення використовуються для стиску повітря і нітрозних газів, а також для отримання пари.

На рис. 32 наведена принципова технологічна схема отримання нітратної кислоти під підвищеним тиском.

Атмосферне повітря після очищення поступає в компресор 3, який приводиться у рух газовою турбіною 4.

В компресорі повітря стискається до  $P = 0,73$  МПа, нагріваючись при цьому до  $135^{\circ}\text{C}$ , і поступає далі в нагрівач повітря 5, де його температура підіймається до  $250^{\circ}\text{C}$  за рахунок теплоти нітрозних газів, які виходять з окиснювача 10. У змішувачу 7 повітря змішується з газоподібним амоніаком, який поступає сюди з випарника амоніаку 6. Амоніачно-повітряна суміш далі поступає в контактний апарат 8, де при температурі  $\approx 900^{\circ}\text{C}$  на платино-родієвому каталізаторі відбувається окиснення амоніаку. Нітрозні гази, які містять  $(9\div 9,5)\%$   $\text{NO}$ , поступають в котел-утилізатор 9, в якому відбувається охолодження до потрібної температури і утворюється пара. Далі газ поступає в окиснювач 10, в якому окиснюється до  $\text{NO}_2$ . Нітрозні гази охолоджуються у підігрівачі повітря 5, підігрівачі хвостових газів 14 і холодильнику-конденсаторі 13 до температури  $\approx 45^{\circ}\text{C}$  і надходять в абсорбційну колону 11, яка зрошується водою. Оскільки абсорбція  $\text{NO}_2$  водою екзотермічна, абсорбційні тарілки мають змійовикові холодильники, в яких циркулює охолоджена вода. Нітратна кислота, що отримана, самопливом поступає у віддувну колону 12, де за допомогою гарячого повітря з готової нітратної кислоти віддувають розчинені у ній нітрозні гази.

В установці такого типу ступінь перетворення амоніаку в нітратну кислоту сягає  $(60\div 62)\%$ . Відгонкою води можна отримати тільки 68%-вий розчин. Тому концентрування здійснюється за допомогою засобів, які поглинають воду (сульфатна кислота, нітрат магнію).

Ці технологічні схеми відрізняються за техніко-економічними порівняннями ефективності отримання розведеної нітратної кислоти, які здійснюють на підставі показників їх роботи.

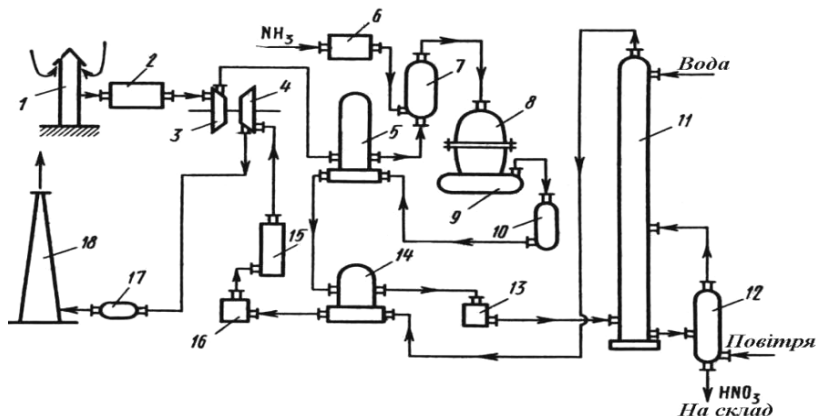


Рис. 32. Схема виробництва розведеної нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа: 1 – повітрязабірна труба; 2 – повітроочишувач; 3 – газовий компресор; 4 – газова турбіна; 5 – повітропідігрівник; 6 – випарник амоніаку; 7 – змішувач з фільтром; 8 – контактний апарат; 9, 17 – котел-утилізатор; 10 – окиснювач з фільтром; 11 – абсорбційна колона; 12 – віддувна колона; 13 – холодильник-конденсатор; 14 – підігрівник хвостових газів; 15 – реактор каталітичного очищення; 16 – камера згоряння; 18 – вихлопна труба

### Контрольні запитання

1. Вкажіть сорти нітратної кислоти.
2. Вкажіть реакції, що протікають при отриманні нітратної кислоти із амоніаку.
3. Вкажіть оптимальні умови окиснення амоніаку.
4. Які реакції лежать в основі способу отримання розведеної нітратної кислоти?
5. Вкажіть каталізатори, які використовуються у виробництві нітратної кислоти.
6. Складіть функціональну схему виробництва нітратної кислоти.
7. За допомогою яких засобів здійснюється концентрування нітратної кислоти?
8. Вкажіть оптимальні параметри поглинання нітроген(IV) оксиду.
9. Назвіть обладнання для виробництва нітратної кислоти.

10. Вкажіть оптимальні параметри отримання нітроген(II) оксиду.

### Завдання для самоконтролю

1. Чиста нітратна кислота за звичайних умов:
  - а) безколірна рідина;
  - б) бурий газ;
  - в) безбарвний газ;
  - г) тверда сполука;
  - д) бура рідина.
2. Промисловість випускає розведену нітратну кислоту із концентрацією:
  - а)  $(50 \div 60)\%$ ;
  - б)  $(20 \div 25)\%$ ;
  - в)  $(96 \div 98)\%$ ;
  - г)  $(5 \div 15)\%$ ;
  - д)  $(10 \div 15)\%$ .
3. Промисловість випускає концентровану нітратну кислоту із концентрацією:
  - а)  $(50 \div 60)\%$ ;
  - б)  $(20 \div 25)\%$ ;
  - в)  $(96 \div 98)\%$ ;
  - г)  $(5 \div 15)\%$ ;
  - д)  $(10 \div 15)\%$ .
4. Суміш водяної пари, NO і NO<sub>2</sub> має назву:
  - а) нітрозні гази;
  - б) азеотропна нітратна кислота;
  - в) топкові гази;
  - г) кислотні гази;
  - д) бурий газ.
5. Формула нітратної кислоти має вигляд:
  - а) HNO<sub>3</sub>;
  - б) HNO<sub>2</sub>;
  - в) HN<sub>3</sub>;
  - г) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;
  - д) H<sub>3</sub>N.

## Розділ 7. ВИРОБНИЦТВО ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ

Ортофосфатна кислота, фосфатна кислота – неорганічна сполука, кислота складу  $H_3PO_4$ , яка утворює ряд солей ортофосфатів (фосфатів). За кімнатної температури є білою кристалічною речовиною, а при нагріванні до  $42,35^\circ C$  перетворюється на безбарвну в'язку рідину. На відміну від багатьох сполук фосфору, фосфатна кислота і її солі – неотруйні.

Широко застосовується для отримання мінеральних добрив, для створення захисних покриттів, у виробництві косметики та скла, широко використовується для фосфатування металів, виробництва зубних паст, як каталізатор в органічному синтезі, для очищення металевих поверхонь і створення антикорозійних покриттів.

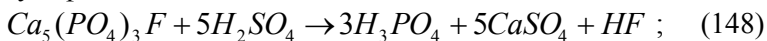
### 7.1. Способи отримання фосфатної кислоти. Хімічна модель виробництва фосфатної кислоти

Сировиною для отримання фосфатної кислоти є фосфати (мінерали апатити і фосфорити), що містять нерозчинний у воді фторапатит  $Ca_5(PO_4)_3F$ ; тому фосфор, що міститься в ньому, не засвоюється рослинами. В зв'язку з цим процес переробки фосфатів полягає в тому, щоб перевести фосфор у сполуку, добре розчинну у воді.

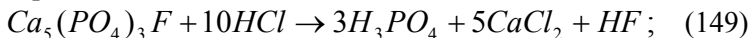
Існує 3 способи отримання фосфатної кислоти:

1) Розклад фторапатиту з утворенням фосфатної кислоти при взаємодії його з різними кислотами

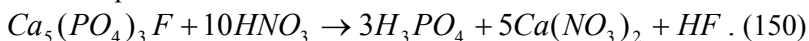
з сульфатною кислотою:



з хлоридною кислотою:



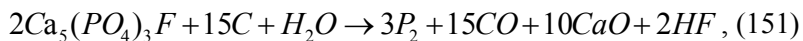
або нітратною кислотою:



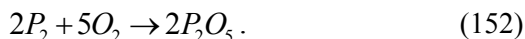
2) Термічним методом, суть якого полягає в тому, що подрібнений фосфат змішують з вугіллям і різними добавками і



потім нагрівають в електропечі. При температурі (1200÷1300)° С відбувається розклад фторапатиту з утворенням фосфору



який виділяють, а потім спалюють в потоці повітря до оксиду



При взаємодії утвореного фосфатного ангідриду з водою отримують фосфатну кислоту



3) Електротермічним методом, який може бути економічно вигідним у районах з дешевою електроенергією (наприклад, поблизу потужних гідроелектростанцій). В світовій промисловості приблизно 10% фосфатної кислоти виробляється на основі елементарного фосфору, що отриманий електротермічним методом.

В цьому випадку результати наукових досліджень і аналіз роботи промислових установок показав, що на даний час найбільш дешеву фосфатну кислоту отримують при розкладі апатиту сульфатною кислотою (рівняння 148).

## **7.2. Функціональна і технологічна схема одержання фосфатної кислоти**

Принципова схема сучасного виробництва фосфатної кислоти більш складна, – вона включає значно більше операцій (рис. 33):

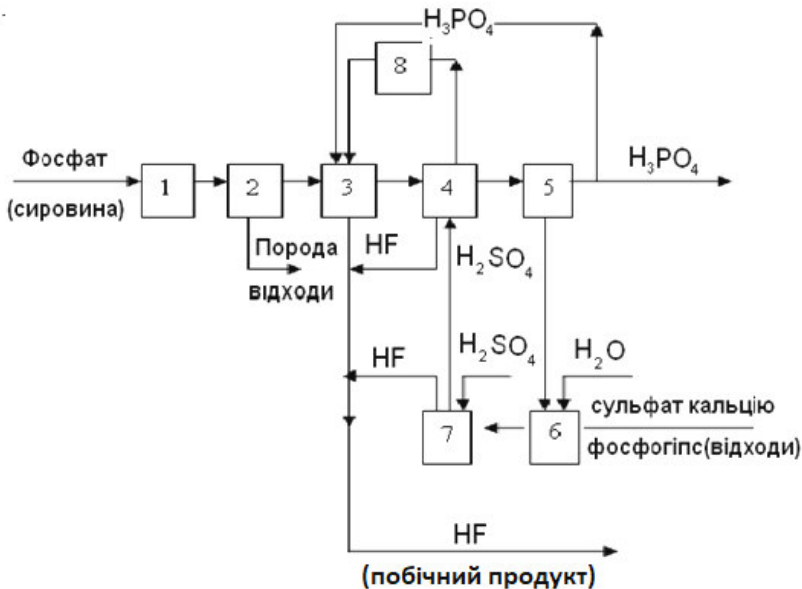


Рис. 33. Принципова функціональна схема сучасного виробництва фосфатної кислоти:

- 1 – подрібнення фосфату; 2 – збагачення (флотація); 3, 4 – хімічний розклад; 5 – виділення фосфатної кислоти; 6 – промивання фосфогіпсу; 7 – розбавлення  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 8 – охолодження пульпи

Фосфат подрібнюють (операція 1), потім флотують (тобто збагачують, операція 2), в результаті чого вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфаті зростає від (10÷15)% до (30÷40)%. З підвищенням вмісту  $\text{P}_2\text{O}_5$  відповідно збільшується продуктивність всіх наступних стадій процесу. Збагачений фосфат подають в перший реактор 3, де фосфат змішується з фосфатною кислотою з утворенням пульпи, яку далі направляють в другий реактор 4. Сюди ж додають сульфатну кислоту. З другого реактора пульпу, що складається з фосфатної кислоти і кальцій сульфату, направляють на перший фільтр 5, де основна кількість фосфатної кислоти відділяється від кальцій сульфату. Частина отриманої фосфатної кислоти виводиться з процесу у вигляді готової продукції, а решта – направляється в перший реактор 3.

Осад після фільтра 5 містить, крім кальцій сульфату, значну кількість фосфатної кислоти, тому осад передають на другий фільтр 6, де сульфат промивають водою для вилучення фосфатної кислоти і виводять із процесу як відходи виробництва (фосфогіпс).

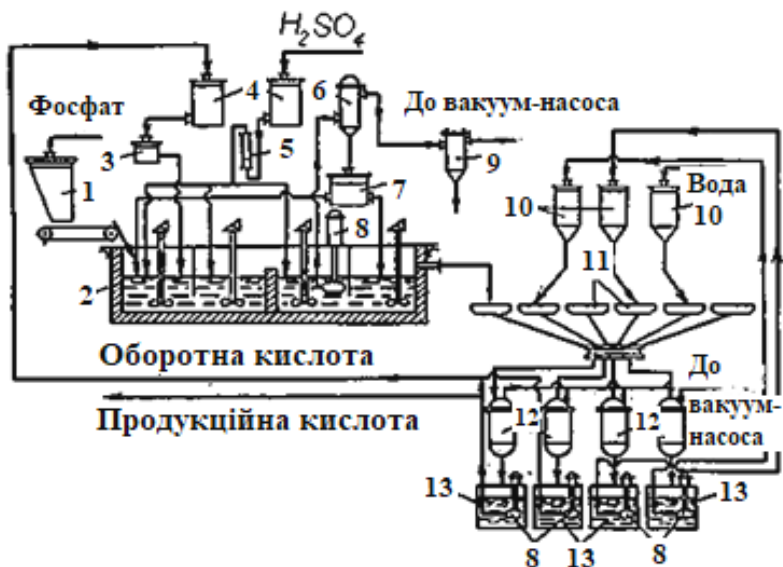


Рис. 34. Технологічна схема виробництва фосфатної кислоти сульфатнокислим розкладанням:

1 – бункер; 2 – реактор; 3,5 – дозатори фосфатної і сульфатної кислот;  
4, 10 – напірні баки; 6 – вакуум-випаровувач; 7 – розподільувач  
пульпи; 8 – навантажувальні насоси; 9 – конденсатор; 11 – посудини  
карусельного вакуум-фільтра; 12 – вакуум-збірник; 13 – збірник  
фільтратів

Промивна вода, що утворюється в фільтрі 6, представляє собою слабкий розчин фосфатної кислоти; цей розчин використовують для розбавлення 93%-ої сульфатної кислоти в змішувачі 7 до концентрації 70%. Оскільки процес виділення фосфатної кислоти на фільтрах 5 і 6 суттєво залежить від розміру кристалів напівгідрату кальцію, в реакторах 3 і 4 створюють умови, що сприяють утворенню крупних кристалів.

Для цього частину пульпи з реактора 4 упарюють в вакуум-випаровувачі 8 і подають в перший реактор 3; при упарюванні температура пульпи знижується, а розмір кристалів напівгідрату кальцію збільшується. Таким чином, одночасно регулюють і температурний режим процесу, і розмір кристалів.

В реакторах 3 і 4, а також у змішувачі 7 виділяється флуоридна кислота, яка далі використовується для отримання флуоридних солей. Таким чином, в сучасній схемі додана фізична операція (2), в якій передбачене збагачення фосфату. Хімічний розклад фосфату здійснюється в двох реакторах 3 і 4, а виділення фосфатної кислоти в двох фільтрах 5 і 6. Крім того, передбачений змішувач 7 і вакуум-випаровувач 8.

### 7.3. Визначення основних технологічних параметрів процесу

Повний розклад фосфату не означає повний перехід  $P_2O_5$  в розчин внаслідок протікання вторинних процесів (виділення фосфатів кальцію із перенасичених розчинів тощо), тому коефіцієнт розкладу фосфату, що характеризує ступінь розкладу фосфату, визначають за співвідношенням  $CaO \div SO_3$  у фосфогіпсі.

Якщо увесь кальцій оксид, що міститься в фосфаті, зв'язаний з  $SO_3$  (якщо  $SO_3$  є в недостатній кількості щодо  $CaO$ ), то фосфат розкладається повністю – увесь кальцій фосфат перетворюється в гіпс.

Для кальцій сульфату відношення молекулярних мас  $CaO \div SO_3$  дорівнює 0,7. Відповідно, при відношенні  $CaO \div SO_3$  у фосфогіпсі, таким же або меншим 0,7, коефіцієнт розкладу фосфату складає 100%; збільшення співвідношення  $CaO \div SO_3$  свідчить про неповний розклад фосфату

$$K_{розч} = \frac{0,7 \cdot 100}{C_{CaO} : C_{SO_3}}, \quad (154)$$

де  $C_{CaO}$  і  $C_{SO_3}$  – вміст  $CaO : SO_3$  у фосфогіпсі, масові %.

Коефіцієнт вилучення  $K_{\text{вилуч}}$  (в %) переходу  $P_2O_5$  в розчин визначають за вмістом загальної і водорозчинної частини  $P_2O_5$  в гіпсі

$$K_{\text{вилуч}} = 100 - \frac{(C_{\text{заг}} - C_{\text{водор}})G_{\Gamma} \cdot 100}{C_{\Phi}}, \quad (155)$$

де  $C_{\text{заг}}$  – вміст загальної  $P_2O_5$  у фосфогіпсі, %;  $C_{\text{водор}}$  – вміст водорозчинної  $P_2O_5$  в фосфогіпсі, %;  $C_{\Phi}$  – вміст  $P_2O_5$  в фосфаті (на абсолютно суху речовину), %;  $G_{\Gamma}$  – гіпсове число, вихід сухого фосфогіпсу ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) на одиницю фосфату при розрахунку за вмістом  $CaO$  в сировині.

Коефіцієнт ефективності промивки фосфогіпсу  $K_{\text{еф.пром.}}$  (в %) дозволяє оцінити втрати водорозчинної  $P_2O_5$  у відхідному фосфогіпсі

$$K_{\text{еф.пром.}} = 100 - \frac{C_{\text{водор}}G_{\Gamma} \cdot 100 \cdot 100}{C_{\Phi} \cdot K_{\text{вилуч}}}. \quad (156)$$

Коефіцієнт технологічного виходу  $K_{\text{вих}}$  характеризує ступінь переходу  $P_2O_5$  із вихідного фосфату у фосфатну кислоту, його визначають за формулою

$$K_{\text{вих}} = \frac{K_{\text{вилуч}} \cdot K_{\text{еф.пром.}}}{100}. \quad (157)$$

Концентрацію  $P_2O_5$  у фосфатній кислоті  $C_{\text{прод}}$  (в %) визначають за формулою

$$C_{\text{прод}} = \frac{G_{P_2O_5}}{G_{\text{пр}}} \cdot 100 = \frac{C_{\Phi} \cdot K_{\text{вих}}}{100 + G_{\text{к}} + G_{\text{в}} - G_{\text{р.ф.}} - G' - G_{\text{газ}}}, \quad (158)$$

де  $G_{P_2O_5}$  – масова кількість  $P_2O_5$ , який перейшов з 100 масової частки вихідного фосфату в продукційну кислоту;  $C_{\text{прод}}$  – масова частка продукційної фосфатної кислоти, отриманої з 100 масової частки фосфату; число 100 в знаменнику – масова кількість фосфату, до якого беруться всі інші величини;  $G_{\text{к}}$  – масова кількість сульфатної кислоти насправді на 100 ваг.ч. фосфату;  $G_{\text{в}}$  – кількість води, введеної в процес для промивки

фосфогіпсу на 100 ваг.ч. фосфату;  $G_{p.ф.}$  – масова кількість рідкої фази у відхідному фосфогіпсі на 100 мас.ч. фосфату;  $G_{газ}$  – масова кількість рідин, які виділяються в газову фазу при екстракції 100 мас.ч. фосфату.

Нормою сульфатної кислоти називають кількість масових часток моногідрату  $H_2SO_4$  на 100 мас.ч. фосфату. Стехіометричну норму  $H_2SO_4$  визначають, виходячи з загального вмісту  $CaO$  в фосфаті; вона дорівнює

$$G_K = \frac{98}{56} C_{CaO} = 1,75 C_{CaO} \text{ мас.ч. на 100 мас.ч. фосфату,} \quad (159)$$

де  $C_{CaO}$  – вміст  $CaO$  в 100 ваг.ч. фосфату.

Якщо концентрація сульфатної кислоти  $C$  (в мас. %), а коефіцієнт втрат її складає  $a$ , то витрати кислоти насправді

$$G_K = 1,75 C_{CaO} \cdot \frac{a}{C} \cdot 100 \text{ мас.ч. на 100 мас.ч. фосфату.} \quad (160)$$

Масовий вихід пульпи  $c_n$  визначають за формулою

$$G_{II} = 100 G_r \cdot (n + 1) \text{ мас.ч. на 100 мас.ч. фосфату,} \quad (161)$$

де  $n$  – масове відношення  $P : T$  в пульпі.

Для апатитового концентрату гіпсове число  $G_r = 1,6$ ; для фосфоритів, в середньому,  $G_r = 1,3$ .

Кількість розчину розчинення  $G_{pp}$  на 100 мас.ч. фосфату розраховують за формулою

$$G_{pp} = G_{II} - (100 + G_K - G_{газ}). \quad (162)$$

Кратність циркуляції пульпи  $N$  можна орієнтовно визначити за формулою

$$N = \frac{G_{ц.п.}}{G_{II}} = \frac{C_{CaO} \cdot 100 \cdot (n + 1)}{0,7(a - b)n G_{II}}, \quad (163)$$

де  $a$  і  $b$  – концентрації  $SO_3$  в рідкій фазі в останньому і першому екстракторах, %;  $G_{ц.п.}$  – кількість циркулюючої пульпи, кг на 100 кг фосфатної сировини.

Переважно задаються значенням кратності циркуляції пульпи і за ним визначають кількість циркулюючої пульпи.

Вихід продукційної фосфатної кислоти  $C_{\text{ПРОД}}$  (в кг) на 100 кг фосфату можна визначити за формулою

$$G_{\text{ПРОД}} = \frac{C_{\phi} \cdot K_{\text{ВИХ}}}{C_{\text{ПРОД}}} \quad (164)$$

Кількість води, необхідної для промивання фосфогіпсу  $G_A$ , визначають з рівняння матеріального балансу (на 100 кг фосфату)

$$G_B = G_{\text{ПРОД}} + G_{P.\phi} + G_{\Gamma} \cdot 100 + G_{\text{ГАЗ}} - 100 - G_K \quad (165)$$

Кількість оборотної фосфатної кислоти  $G_{\text{ОБ.К}}$  визначають за різницею між вмістом рідкої фази в пульпі і сумою кількостей продукційної фосфатної кислоти і рідкої фази фосфогіпсу після першої (основної) фільтрації. В розрахунку на 100 кг фосфату

$$G_{\text{ОБ.К}} = G_{\Gamma} \cdot 100n - (G_{\text{ПРОД}} + G_{\Gamma} \cdot 100 \cdot \frac{100 - a_0}{a_0}), \quad (166)$$

де  $a_0$  – процентний вміст сухої речовини в фосфогіпсі після першої фільтрації.

Кількість першого фільтрату  $G_{\phi 1}$  (в кг) представляє собою суму кількостей продукційної фосфатної кислоти і оборотної кислоти

$$G_{\phi 1} = G_{\text{ПРОД}} + G_{\text{ОБ.К}} \quad (167)$$

Кількість другого фільтрату  $G_{\phi 2}$ , отриманого після першого промивання фосфогіпсу, визначається за різницею між кількістю розчину розбавлення до кількості оборотної фосфатної кислоти

$$G_{\phi 2} = G_{\text{РР}} - G_{\text{ОБОР}} \quad (168)$$

Кількість третього фільтрату  $G_{\phi 3}$ , отриманого після другого промивання фосфогіпсу і введенного на першу

промивку, визначать виключенням кількості вологого фосфогіпсу, що направляється на першу промивку  $G_r^0$ , з суми кількостей вологого фосфогіпсу, що отриманий після першого промивання  $G_r'$  і другого фільтрату

$$G_{\phi 3} = G_r' + G_{\phi 2} - G_r^0.$$

$$\text{Оскільки, } G_r^0 = G_r(n+1) - G_{\phi 1} \text{ і } G_r' = \frac{G_r \cdot 100}{a_1},$$

$$\text{то } G_{\phi 3} = G_{\phi 2} + \frac{G_r \cdot 100}{a_1} - [G_r(+1) - G_{\phi 1}], \quad (169)$$

де  $a_1$  – вміст сухої речовини в фосфогіпсі після першого промивання.

Кількість четвертого фільтрату  $G_{\phi 4}$ , отриманого після третього промивання фосфогіпсу, визначається за наступною формулою

$$G_{\phi 4} = G_r'' + G_{\phi 3} - G_r' = \frac{G_r \cdot 100}{a_2} + G_{\phi 3} - \frac{G_r \cdot 100}{a_1}, \quad (170)$$

де  $G_r''$  – кількість фосфогіпсу після другого промивання.

Об'єм екстракторів  $V$  за заданим часом взаємодії реагентів  $t$  визначають на основі дослідних даних. При годинному об'ємі продукційної пульпи  $Q$  (в  $\text{м}^3/\text{год}$ , корисний об'єм екстракторів),  $\text{м}^3$ :

$$V = Q \cdot \tau. \quad (171)$$

Так як часовий об'єм продукційної пульпи

$$Q = \frac{G_{\Pi} m}{\gamma \cdot 100} = \frac{G'}{\gamma}, \quad (172)$$

де  $m$  – годинна кількість витраченого фосфату,  $\text{кг}/\text{год}$ ;  $\gamma$  – щільність реакційної пульпи,  $\text{кг}/\text{м}^3$ , то

$$V = \frac{G_{\Pi} \cdot \tau \cdot m}{\gamma \cdot 100} = \frac{G' \tau}{\gamma}, \quad (173)$$

де  $G'$  – годинна кількість пульпи,  $\text{кг}/\text{год}$ .



#### 7.4. Приклад розрахунку витрати кислоти

Визначити витрату баштової та 93%-ної сульфатної кислоти для розкладу апатитового концентрату, що містить 51,5%  $\text{CaO}$ , якщо норма кислоти дорівнює 98% від стехіометричної кількості.

Розрахунок:

1. Витрата баштової сульфатної кислоти (концентрація 75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) на розкладення 100 кг апатитового концентрату буде:

$$G_K' = \frac{1,75 \cdot 51,5 \cdot 0,98}{0,75} = 117,9 (\text{кг})$$

чи  $117,9 \cdot 0,75 = 88,4 \text{ кг}$  моногідрату

2. Витрата 93%-ної кислоти становить:  $88,4/0,93 = 95 \text{ кг}$ .

#### Контрольні запитання

1. Вкажіть сировину для отримання фосфатної кислоти.
2. Вкажіть способи отримання фосфатної кислоти.
3. З яких операцій складається принципова функціональна схема виробництва фосфатної кислоти?
4. Напишіть рівняння реакцій отримання фосфатної кислоти методом розкладу фторапатиту кислотами.
5. При якій температурі відбувається розклад фторапатиту?
6. Напишіть рівняння реакцій отримання фосфатної кислоти термічним методом.
7. Назвіть відходи виробництва фосфатної кислоти.
8. Яка кислота утворюється як побічний продукт виробництва фосфатної кислоти?
9. За яких умов електротермічний спосіб отримання фосфатної кислоти є вигідним?
10. Визначте витрату баштової та 93%-ної сульфатної кислоти для розкладу апатитового концентрату, що містить 51,2%  $\text{CaO}$ , якщо норма кислоти дорівнює 98,5% від стехіометричної кількості.

### Завдання для самоконтролю

1. Побічним продуктом виробництва фосфатної кислоти є:
  - а) флуоридна кислота  $\text{HF}$ ;
  - б) оцтова кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
  - в) хлоридна кислота  $\text{HCl}$ ;
  - г) нітратна кислота  $\text{HNO}_3$ ;
  - д) гідроксид натрію  $\text{NaOH}$ .
2. Процес збагачення апатиту при виробництві фосфатної кислоти відбувається завдяки:
  - а) флотації;
  - б) коагуляції;
  - в) центрифугування;
  - г) фільтрування;
  - д) пресування.
3. Основним відходом виробництва фосфатної кислоти є:
  - а) фосфогіпс;
  - б) флуоридна кислота  $\text{HF}$ ;
  - в) хлоридна кислота  $\text{HCl}$ ;
  - г) вода  $\text{H}_2\text{O}$ ;
  - д) нітратна кислота  $\text{HNO}_3$ .
4. Фосфатна кислота за звичайних умов:
  - а) тверда речовина;
  - б) безбарвна рідина;
  - в) безбарний газ;
  - г) бурий газ;
  - д) сіра рідина.
5. Сировиною для виробництва фосфатної кислоти є:
  - а) апатит;
  - б) пірит;
  - в) залізний сурик;
  - г) фосфогіпс;
  - д) сульфатна кислота.

## Розділ 8. ВИРОБНИЦТВО МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

### 8.1. Загальна характеристика мінодобрих

**Мінеральні добрива** – речовини, що містять хімічні елементи, які необхідні для нормального росту і розвитку рослин. Добрива, що містять сполуки азоту, фосфору і калію мають назву макродобрих. Добрива зі сполуками бору, сульфуру, мангану, цинку, купруму, кобальту – мікродобрих.

Таблиця 8.1

Характеристика основних мінеральних макродобрих

Добриво	Хімічна формула	Вміст у добриві, %		
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
Амоніачна селітра	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	34-35	-	-
Карбамід	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	46-46,3	-	-
Сульфат амонію	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21	-	-
Фосфоритне борошно	Суміш мінералів	-	20-29	-
Простий суперфосфат	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O+ CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	-	20	-
Подвійний суперфосфат	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O+ Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	43-49	-
Хлорид калію	KCl	-	-	55,2-55,5
Поташ	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	56-57
Амофос	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	10-12	42-52	-
Нітрофоска	Суміш речовин	11	10	11
Нітроамофоска	Суміш речовин	13-17	17-19	17-19

Добрива класифікують за такими ознаками:

1) Походження:

- мінерально-синтетичні;
- органічні;
- орґано-мінерально-синтетичні.

Виробництво МР розглядає виробництво лише мінерально-синтетичних добрив.

2) Агрохімічні значення:

- добрива, що засвоюються рослинами безпосередньо;
- добрива, що покращують структуру ґрунту, його хімічні і біологічні властивості і структуру солончакових ґрунтів.

3) За агрегатним станом:

- тверді гранульовані;
- порошкові і рідкі.

4) За кількістю головних поживних елементів:

- прості (1 поживний елемент);
- комплексні (2 або більше);
- змішані (механічна суміш різних речовин).

5) За характером засвоєння рослинами:

- фізіологічно кислі, в яких рослинами засвоюється катіон, рН ґрунту падає;

- фізіологічно лужні – рН зростає, тоді засвоюється аніон;
- фізіологічно нейтральні – засвоюється як катіон, так і аніон.

Приблизні витрати мінеральних добрив на 1 га посівів:

- азотні –  $(30 \div 120)$  кг;
- фосфорні –  $(40 \div 120)$  кг;
- калійні –  $(40 \div 200)$  кг.

## 8.2. Класифікація азотних добрив

Азотні добрива поділяють на:

1) амоніачні, які містять Нітроген у формі катіонів  $\text{NH}_4^+$ : рідкий амоніак, аміачна вода;

2) нітратні, які містять Нітроген у формі аніонів  $\text{NO}_3^-$ ;

3) амоніачно-нітратні ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ );

4) амоніачні (карбамід) – Нітроген у формі груп  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{CN}_4^-$ .

Усі азотні добрива розчинні.

### 8.3. Виробництво амоніачної селітри. Хімічна модель

Сировина – амоніак, нітратна кислота (напівпродукт). Природна сировина – природний газ (метан) і повітря (спочатку виробляється амоніак, потім – кислота, потім – селітра).

#### 8.3.1. Хімічна модель і функціональна модель виробництва селітри

##### Хімічна модель процесу



Реакція необоротна, екзотермічна. Реакція відбувається в системі газ-рідина, гетерогенна, проходить з підвищеною швидкістю в дифузійній зоні. Унаслідок реакції виділяється велика кількість рідини, яка в спеціальній конструкції реактора використовується для випаровування води і концентрування одержаного розчину. Як правило, процес здійснюється під тиском, близьким до атмосферного, і застосовується додаткове випаровування. Цей спосіб – випаровувальний. У деяких країнах процес відбувається в установці, де нейтралізація проходить під  $P = 0,34$  МПа – безвипарювальний спосіб.

##### Функціональна схема виробництва:

- 1) нейтралізація нітратної кислоти газоподібним амоніаком в апараті ВТН (використання теплоти нейтралізації);
- 2) випарювання розчину амоніачної селітри;
- 3) гранулювання плаву селітри;
- 4) охолодження гранул;
- 5) покриття гранул плівками, що знижують їх злежуваність;
- 6) пакування, зберігання і відвантаження;
- 7) очищення газових викидів і стічних вод.

Амоніачна селітра – гігроскопічна речовина, яка здатна поглинати вологу. Може існувати залежно від температури і вологості в кількох кристалічних формах, при переході однієї форми в іншу об'єм її змінюється, через гігроскопічність і здатність змінювати об'єм амоніачна селітра швидко злежується з утворенням великих грудок, які перед внесенням в ґрунт треба

подрібнювати. На подрібнення і просіювання злежаної амоніачної селітри витрачається близько 60% від суми витрат на виробництво цього добрива.

### **8.3.2. Аналіз технологічного процесу нейтралізації нітратної кислоти. Технологічна модель процесу**

На сучасних підприємствах виробництва аміачної селітри застосовують також сульфатну та фосфатну кислоти, а за новою технологічною схемою покриття гранул селітри забезпечують тальк-магнезійною сумішшю.

При дотриманні нормального режиму реакція проходить без утворення побічних речовин. Тепловий ефект реакції залежить від температури нітратної кислоти і температури газоподібного амоніаку. Таким чином, вихід тепла в процесі нейтралізації визначається кількістю теплової енергії, що вноситься вихідними компонентами і енергії, що виділяється при взаємодії цих компонентів. Тепло при нейтралізації витрачається на випаровування води з розчину, а також в доквілля. При відповідному апаратному оформленні тепловий ефект нейтралізації може бути достатнім для випаровування розчину. Застосовують кислоту  $Q = 60\%$ , процес проводять в слабкокислому середовищі. Тепловий баланс підтримується при стехіометричному співвідношенні компонентів.

#### Технологічна схема процесу

Технологічна схема виробництва амоніачної селітри представлена на рис. 35. Фосфатну, сульфатну та нітратну кислоти одночасно подають в змішувач. Нітратна кислота перед подачею в змішувач проходить через кожухотрубний теплообмінник, де підігрівається до температури  $(70\div 80)^{\circ}\text{C}$ . Після змішування кислоти потрапляють в нейтралізатор. Амоніак перед процесом нейтралізації проходить через теплообмінник, де переходить в газоподібний стан, після чого його подають в апарат ВТН, де проходить реакція нейтралізації. Нітратна кислота і амоніак дозуються так, щоб був надлишок нітратної кислоти, необхідний для забезпечення поглинання амоніаку в реакційній зоні. В нижній частині відбувається

нейтралізація амоніаку при температурі  $(155 \div 170)^\circ \text{C}$  з отриманням розчину, що містить  $(91 \div 92)\% \text{NH}_4\text{NO}_3$ . У верхній частині водяна пара відливається від амоніачної селітри та парів  $\text{HNO}_3$ . В сепараційній зоні ВТН сокова пара відділяється від киплячого розчину і надходить на очистку в промивну зону апарата. Частина сокової пари використовується для нагрівання нітратної кислоти. Далі сокову пару подають на очистку і викидають в атмосферу. Кислий розчин амоніачної селітри прямує на нейтралізацію, куди також прямує амоніак після теплообмінника в такій кількості, яка необхідна до нейтралізації розчину. Після чого розчин амоніачної селітри потрапляє в випарник, а потім на грануляцію.

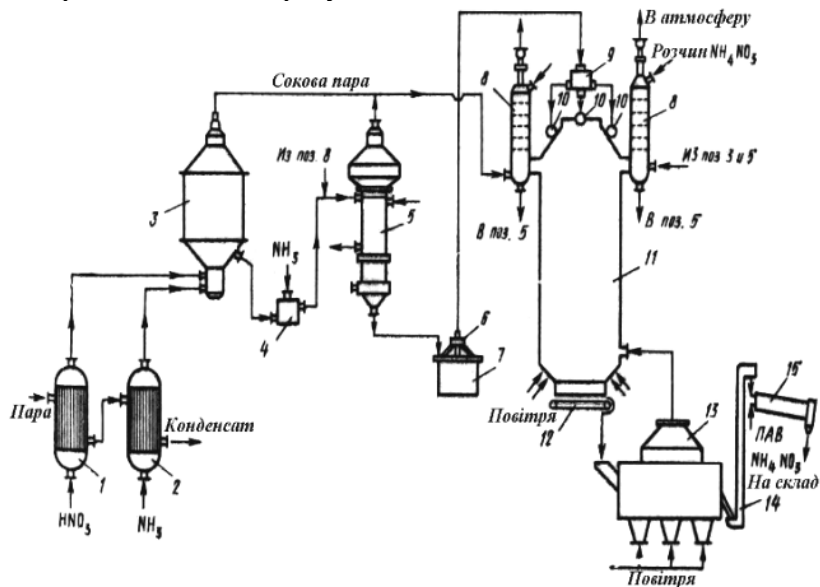


Рис. 35. Технологічна схема виробництва амоніачної селітри:

- 1 – підігрівник азотної кислоти; 2 – підігрівник амоніаку;
- 3 – нейтралізатор; 4 – донейтралізатор; 5 – випарний апарат;
- 6 – заглибний насос; 7 – збірник плаву селітри; 8 – промивна колона;
- 9 – напірний збірник для плаву; 10 – віброгранулятори;
- 11 – грануляційна башта; 12 – транспортер; 13 – холодильник КШ;
- 14 – елеватор; 15 – барабан, який обертається

Показником ефективності даного процесу є рН розчину амоніачної селітри в апараті ВТН і на виході з нейтралізатора.

### Нейтралізація

Завданням АСР є процес підтримання співвідношення потоків амоніаку та нітратної кислоти в апараті ВТН, забезпечення лужної реакції розчину амоніачної селітри після/до нейтралізації, підтримання заданого рН розчину в апараті.

Передбачено контроль параметрів – витрати фосфатної, нітратної, сульфатної кислот, амоніаку, температури нітратної кислоти, амоніаку, конденсату, сокової пари. Нейтралізацію здійснюють газоподібним амоніаком, який подається в такій кількості, щоб нейтралізувати надлишкову кислотність розчину амоніачної селітри. Випарювання відбувається через розчин амоніачної селітри і водяної пари, який передає свою теплоту через стінки трубок випарного апарата, де одержують розплав  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Гранулювання відбувається в грануляційній башті внаслідок розбрискування розплаву на окремі краплі і застигання крапель у потоці повітря, яке підіймається догори у башті. У верхній частині башти встановлені промивачі, де повітря промивається від захоплених ним частинок селітри за допомогою розчину амоніачної селітри  $Q = 20\%$ .

Охолодження гранул здійснюється в апараті з псевдозрідженим шаром холодного повітря, яке подається під градку апарата і далі надходить у грануляційну башту. Далі охолоджені гранули для зменшення їх злежуваності подаються на обробку поверхнево активними речовинами. Виробництво 1 тонни селітри характеризується такими приблизними витратними коефіцієнтами:

- амоніак: 214 кг;
- нітратна кислота 100%:  $(0,82 \div 0,86)$  т;
- сульфатна кислота 100%: 0,75 кг;
- фосфатна кислота 100% : 0,44 кг.

Одним з найважливіших видів обладнання, що використовується в наведеній на схемі виробництва амоніачної селітри (див. рис. 35), є тарілчастий трубчастий випарний апарат 5, де отримують плав, який містить 98%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Плав заглибним насосом 6 подається в грануляційну башту 11 на грануляцію.



Башта – це порожній циліндр висотою 55 м, де розбризкування здійснюється за допомогою віброгрануляторів 10. Назустріч рухається холодне повітря. Селітра охолоджується до  $(90 \pm 00)^\circ \text{C}$ . Подальше охолодження відбувається в холодильнику киплячого шару 13. На виході з елеватора до селітри додають поверхневоактивні речовини, щоб запобігти злежуванню. Промивна колона 8 служить для очищення повітря від селітри.

### **Контрольні запитання**

1. На які види класифікують мінеральні добрива?
2. За якими ознаками класифікують мінеральні добрива?
3. За походженням мінеральні добрива поділяють на...
4. За агрохімічним значенням мінеральні добрива поділяють на...
5. За кількістю головних поживних елементів мінеральні добрива поділяють на...
6. За характером засвоєння рослинами мінеральні добрива поділяють на...
7. Назвіть приблизні витрати мінеральних макродобрив на 1 га посівів.
8. Назвіть сировину і напишіть хімічне рівняння отримання аміачної селітри.
9. З яких стадій складається функціональна схема виробництва аміачної селітри?
10. Охарактеризуйте хімічну модель отримання аміачної селітри.

### **Завдання для самоконтролю**

1. Речовини, що містять хімічні елементи, які необхідні для нормального росту і розвитку рослин, це:
  - а) мінеральні добрива;
  - б) фітостимулятори;
  - в) пестициди;
  - г) гормони росту;
  - д) мінерали.

2. До макродобрих належать сполуки:
  - а) азоту;
  - б) сульфур;
  - в) кобальту;
  - г) мангану;
  - д) бору.
3. До мікродобрих належать сполуки:
  - а) азоту;
  - б) фосфору;
  - в) калію;
  - г) кальцію;
  - д) кобальту.
4. Для виготовлення амоніачної селітри використовують:
  - а) амоніак і сульфідну кислоту;
  - б) амоніак і нітратну кислоту;
  - в) карбамід і сульфатну кислоту;
  - г) поташ і нітратну кислоту;
  - д) поташ і фосфатну кислоту.
5. Для запобігання злежування амоніачної селітри її обробляють:
  - а) тальк-магнезійною сумішшю;
  - б) вапняно-хлоридною сумішшю;
  - в) фосфатною кислотою;
  - г) карбонатом кальцію;
  - д) фосфогіпсом.

## Розділ 9. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВИРОБНИЦТВА КАУСТИЧНОЇ СОДИ І ХЛОРУ

### 9.1. Теоретичні основи електролізу водних розчинів і розплавлених солей

Порядок виділення продуктів електролізу визначається розташуванням елементів у ряді напруг. Але ряд напруг справедливий лише для 1 М (одномолярних) розчинів і стандартних умов (стандартний електродний потенціал  $\varphi^0$ ).

З кількох типів йонів, що присутні у розчині, на катоді розряджається той, який має найбільший електродний потенціал, а на аноді – найменший.

Величина рівноважного електродного потенціалу  $\varphi$  за водневою шкалою визначається за рівнянням Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Me^{n+}}, \quad (175)$$

де  $\varphi$  – електродний потенціал за будь-яких умов;  $\varphi^0$  – стандартний електродний потенціал;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура;  $n$  – кількість електронів, що переходять у процесі окиснення або відновлення;  $F$  – стала Фарадея;  $a$  – активність йонів.

На практиці послідовність виділення продуктів електролізу визначається не тільки їхнім стандартним електродним потенціалом, а й умовами електролізу: матеріалом електрода і станом його поверхні, концентрацією електроліту, інтенсивністю його перемішування, температурою та іншими чинниками.

Добором технологічних умов електролізу можна змінити черговість розряду йонів і досягти достатньо високої селективності процесу. З цією метою використовують, зокрема, явище поляризації (перенапруги) на електродах. Поляризацією на електродах називають відхилення електродного потенціалу від стандартного значення в реальних умовах електролізу.

Теорія електролізу базується на законах Фарадея. Основними технологічними показниками електролізу і критеріями раціонального використання електричної енергії є:

- вихід за струмом;
- ступінь використання електричної енергії;
- витратні коефіцієнти з електричної енергії і напруги, яка прикладена до електролізеру.

**Виходом за струмом  $\eta$**  називається відношення маси речовини, яку фактично отримують при електролізі ( $G_{np}$ ), до маси речовини, що повинна бути отримана відповідно до закону Фарадея ( $G_T$ ). Виражається в частках або %:

$$\eta = \frac{G_{np}}{G_m} . \quad (176)$$

Теоретичну масу продукту визначають за законом Фарадея

$$G_m = \frac{IA\tau}{nF} , \quad (177)$$

де  $A$  – мольна маса атома, кг/кмоль;  $I$  – сила струму, А;  $n$  – кількість електронів;  $\tau$  – час, с;  $F$  – константа Фарадея ( $F = 96521,9 \cdot 10^3$  К/кмоль).

Вихід за струмом завжди менший за одиницю в результаті протікання на електродах побічних процесів (утворення побічних продуктів), втрат цільового продукту в результаті розчинення в електроліті і взаємодії з ним. Вихід зі струму на аноді і катоді може бути різним.

Витрата електроенергії при електролізі визначається напругою на електролізері  $V$  (В). Баланс фактичної напруги виражається формулою

$$V_\phi = \varphi_A - \varphi_K + \Delta\varphi_A + \Delta\varphi_K + \Sigma V' , \quad (178)$$

де  $\varphi_A$  і  $\varphi_K$  – анодний і катодний рівноважні потенціали, В;  $\Delta\varphi_A$  і  $\Delta\varphi_K$  – анодна і катодна поляризація, В;  $\Sigma V'$  – сума падінь напруг

в електроліті, діафрагмі, контактах тощо (за законом Ома).

Теоретична напруга на електролізері – термодинамічна величина; вона визначається за формулою

$$V_T = \frac{\Delta G_{298}^0}{nF}, \quad (179)$$

де  $\Delta G_{298}^0$  – зміна вільної енергії реакції (ізобарно-ізотермічний потенціал, енергія Гіббса) за стандартних умов.

**Ступінь використання електричної енергії ( $\mu$ )** – відношення кількості електричної енергії, необхідної для виділення одиниці цільового продукту до фактично витраченої.

**Витрати електричної енергії** (кВт·год) на 1 кг або 1 т продукту

$$W_T = \frac{V_T I \tau}{G_T} = \frac{V_T Q}{G_T}; \quad (180)$$

$$W_\phi = \frac{V_\phi I \tau}{G_{np}} = \frac{V_\phi Q}{G_{np}}, \quad (181)$$

де  $Q$  – кількість електрики, Кл.

Звідси ступінь використання електричної енергії

$$\mu = \frac{W_T}{W_\phi} = \frac{V_T}{V_\phi} \eta. \quad (182)$$

Промисловий електроліз водних розчинів характеризується значеннями виходів за струмом 80-90% і коефіцієнтами використання енергії не більш як 50-60% (для розплавів цей показник нижчий).

## 9.2. Електроліз розчину NaCl

Для виробництва каустичної соди (NaOH) і хлору використовують природний натрій хлорид (NaCl). Найпоширенішим способом виробництва NaOH і Cl<sub>2</sub> є електроліз водних розчинів NaCl в електролізерах різної конструкції з інертними електродами. Будь-який електролізер складається з корпусу, розчину електроліту, електродів, струмопідводів і зовнішнього джерела.

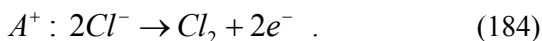
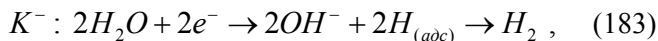
Електроліз NaCl здійснюється двома способами, які розрізняються за електрохімічними процесами на електродах та апаратним оформленням:

1. Електроліз з твердим катодом і фільтруючою діафрагмою;
2. Електроліз без діафрагми з рідким ртутним катодом.

### 9.2.1. Електроліз з твердим катодом і фільтрувальною діафрагмою

#### Хімічна модель

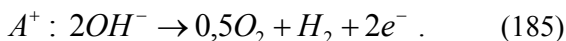
Електродні процеси, які відбуваються на катоді та аноді



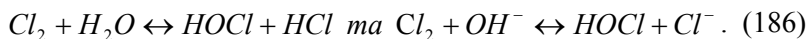
Матеріалом для катода служить сталь, на якій водень виділяється з відносно невисокою перенапругою (0,3 В). У реальних умовах електролізу потенціал виділення водню складає – 0,845 В. Підвищення потенціалу до 0,3-0,4 В можна досягти використанням пористих графітових катодів. Для зміцнення і гідрофобізації їх просочують політетрафторетиленом і активують солями міді або срібла.

Використовують оксидно-рутенієві аноди – композиція з оксидів титану і рутенію, нанесені на титанову основу.

Побічним процесом є утворення O<sub>2</sub> на аноді



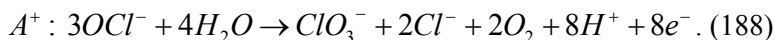
В об'ємі електроліту анодного простору протікають реакції



У міжелектродному просторі



На аноді відбувається електрохімічне окиснення йонів  $OCl^-$  з утворенням хлорату



Побічні реакції знижують вихід за струмом основних продуктів і підвищують витратні коефіцієнти з електроенергії. Умови електролізу і конструкції електролізерів спрямовані на мінімальне протікання побічних реакцій і досягнення максимального виходу зі струму цільових продуктів. Для цього електроліз проводять в електролізерах безперервної дії з вертикальними фільтрувальними діафрагмами при прямотечійному русі електроліту і  $OH^-$ -йонів.

#### Функціональна модель

На рис. 36 наведена схема електролізера з фільтрувальною діафрагмою. Очищений розсіл подається в анодний простір і внаслідок гідростатичного тиску він фільтрується через діафрагму і катод у катодний простір. З катодного простору безперервно відводять водень і розчин  $NaOH$ , а з анодного – хлор-газ. У хлор-газі міститься до 95-96%  $Cl_2$ . Хлор-газ охолоджують до  $20^\circ C$  і додатково сушать, промиваючи концентрованою сульфатною кислотою. Для транспортування хлор скраплюють під тиском 1-1,2 МПа і перевозять у балонах або цистернах.

Катодний продукт: 120-140 г/дм<sup>3</sup>  $NaOH$  і 170-180 г/дм<sup>3</sup>  $NaCl$ . Розчин випарюють, при цьому  $NaCl$  переходить в тверду фазу, оскільки його розчинність різко знижується з підвищенням концентрації  $NaOH$ . Після випарювання і плавки

отримують безводний продукт, який містить 92-95% NaOH і 2-4% NaCl.

Умови роботи електролізера і середні показники роботи електролізерів:

- навантаження за струмом, кА: 100 (150);
- робоча напруга, В: 3,45;
- густина струму, кА/м<sup>2</sup>: 1,45;
- вихід зі струму, %: 96;
- витрата електроенергії на 1 т Cl<sub>2</sub>, кВт год: 2720.

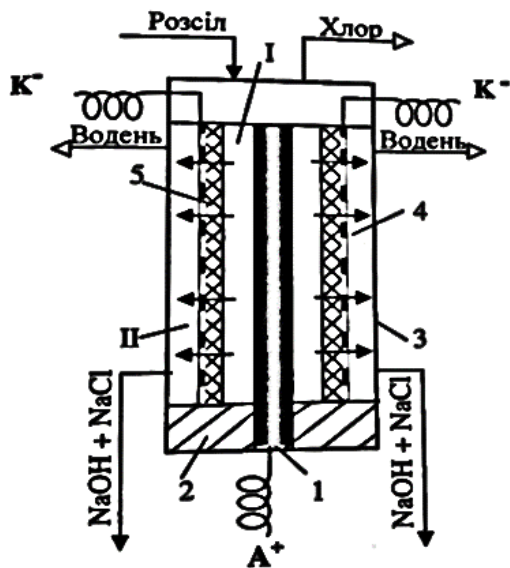


Рис. 36. Схема конструкції і дії окремого елемента дифрагмового електролізера БГК-17:

- 1 – графітовий анод; 2 – сталеве днище; 3 – сталевий корпус;
- 4 – сталева сітка; 5 – азбестова діафрагма

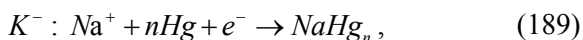
### 9.2.2. Електроліз розчину хлориду натрію з ртутним катодом

#### Хімічна модель

На ртутному катоді водень виділяється з великою перенапругою; потенціал розрядження йону H<sup>+</sup> на ртутному

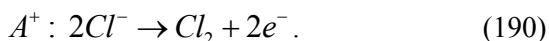


катоді складає 1,7-1,85 В. Натрій на катоді виділяється з великим ефектом деполяризації, тобто потенціал розрядження йонів  $\text{Na}^+$  на ртуті набагато нижчий за стандартний і дорівнює 1,23 В. Явище деполяризації ртутного катода забезпечується тим, що розрядження  $\text{Na}^+$  відбувається з утворенням хімічної сполуки – амальгами натрію



яка безперервно відводиться з поверхні катода, розчиняючись у надлишку ртуті.

На перфорованому графітовому (або оксидно-рутенієвому) аноді виділяється хлор



Амальгаму натрію, яка містить 0,1-0,3% Na, виводять з електролізера і розкладають нагрітою водою в іншому реакторі.

#### Технологічна схема виробництва

Над ртуттю розташований горизонтальний оксидно-рутенієвий анод, який занурений у розсіл. Електроліт, який містить приблизно 270 г/л NaCl, виводиться з електролізера разом з хлор-газом, від якого відокремлюється в сепараторах і продувних колонах. Хлор подають на осушення, а знехлорений розсіл після очищення від ртуті, донасичення кам'яною сіллю і реагентного очищення від домішок знову повертається в електролізер. Амальгама натрію з електролізера перетікає в нахилений реактор (розкладач), де відбувається розклад амальгами. Амальга рухається протитечійно дистильованій воді, яка подається у кількості, що забезпечує отримання 45% розчину NaOH.

На дні розкладача розміщені гребінцеві графітові плити, які утворюють з амальгамою короткозамкнений гальванічний елемент  $\text{NaHg}_n | \text{NaOH} | \text{C}$ . Розчин NaOH в сепараторах відокремлюють від  $\text{H}_2$  і передають споживачеві.

Метод електролізу з ртутним катодом потребує ретельного очищення вихідного циркулюючого розсолу, оскільки домішки Mg, Fe, Ca та інших металів знижують перенапругу виділення водню на ртутному катоді, що може призвести до порушення катодного процесу і до вибухів. Для придушення розрядження  $H^+$  використовують високу густину струму.

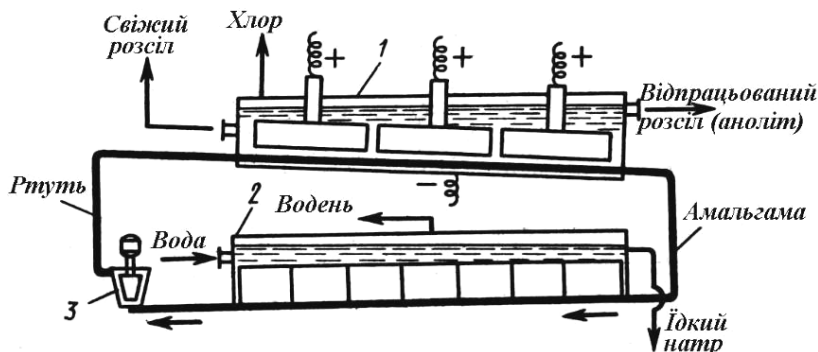


Рис. 37. Схема електролізера з ртутним катодом і розкладачем:  
1 – електролізер; 2 – розкладач; 3 – насос

Електролізери з ртутним катодом працюють при  $U_{\phi} = 4 \text{ В}$ ,  $i = 5000\text{-}10000 \text{ А/м}^2$ ; ВС = 96%. На одержання 1 тонни NaOH витрачається 3000 кВт·год електроенергії і 0,2 кг ртуті.

Недоліками цього виробництва є втрати ртуті і можливість проникнення парів ртуті у виробниче приміщення. Головною перевагою є одержання чистого продукту високої концентрації, і саме такий продукт потрібен у виробництві штучних волокон, паперу, органічних барвників, пластичних мас, мила, гліцерину.

В останній час викликає зацікавленість використання електролізу водного розчину NaCl з катіонообмінною мембраною, яка поділяє анодний і катодний простори. Метод складний за апаратним оформленням, але він безпечний. Його можна вважати маловідходним технологічним процесом.

### Контрольні запитання

1. За яким рівнянням визначається величина рівноважного електродного потенціалу  $\varphi$ ?
2. Назвіть основні технологічні показники електролізу і критерії раціонального використання електричної енергії.
3. Що являє собою вихід за струмом і як він визначається?
4. Як і за якою формулою визначають теоретичну масу продукту за струмом в електролізі?
5. Як визначається витрата електроенергії при електролізі?
6. З якої сировини і яким способом одержують гідроксид натрію (каустичну соду)?
7. Опишіть хімічну модель процесу електролізу розчину хлориду натрію.
8. З яких матеріалів складається катод і анод, що використовуються при електролізі розчину хлориду натрію?
9. Які побічні продукти утворюються при електролізі?
10. З яких основних частин складається електролізер?

### Завдання для самоконтролю

1. Для виробництва каустичної соди (NaOH) використовують:
  - а) хлорид натрію;
  - б) вапняк;
  - в) пірит;
  - г) малахіт;
  - д) апатит.
2. Найпоширенішим способом виробництва каустичної соди (NaOH) і хлору є:
  - а) електроліз;
  - б) флотація;
  - в) нейтралізація;
  - г) термічний розклад;
  - д) електротермічний розклад.

3. Матеріалом катоду для виробництва каустичної соди ( $\text{NaOH}$ ) і хлору є:
- а) сталь;
  - б) срібло;
  - в) мідь;
  - г) нікель;
  - д) кальцій.
4. Матеріалом аноду для виробництва каустичної соди ( $\text{NaOH}$ ) і хлору є:
- а) титан;
  - б) срібло на титановій основі;
  - в) оксиди титану і рутенію на титановій основі;
  - г) нікель на титановій основі;
  - д) кальцій.
5. Побічним продуктом виробництва каустичної соди ( $\text{NaOH}$ ) і хлору є:
- а) водень;
  - б) хлор;
  - в) соляна кислота;
  - г) азот;
  - д) металічний натрій.

## **Розділ 10. ЗАМКНУТІ ЦИКЛИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА**

### **10.1. Організація гальванічної ділянки з компонуванням типовими спеціалізованими модулями**

Головною специфікою гальванічного виробництва є застосування суто хімічних технологій. Екологічна небезпека гальванічного виробництва полягає у наявності в стічних водах в розчиненому вигляді йонів хрому, нікелю, кобальту, купруму, цинку і інших хімічних сполук, які мають високий токсичний, канцерогенний, імуногенний вплив. Причина негативного впливу гальванічного виробництва на навколишнє середовище полягає в тому, що на переважній більшості підприємств в технологічних процесах нанесення покриттів корисно витрачається тільки 10-30% солей важких металів, інша ж частина при незадовільній роботі очисних споруд потрапляє в навколишнє середовище.

Ускладнення в екологічному та ресурсозбереженні починається в гальванотехніці. Однією з найважливіших початкових умов оптимізації гальванічного виробництва є зменшення витрат хімікатів на вході і менше отрут на виході процесу.

Метою пропозицій є компонування гальванічних ліній типовими спеціалізованими модулями. Кожен типовий технологічний модуль включає, крім основної ванни, ванну промивки і ванни для локального знешкодження та вилучення металу і інших токсичних речовин. В результаті виконаних операцій формування стоків за об'ємом та складом починається ще в процесі нанесення покриття, а малі концентрації в обсязі стоків, що надходять на водоочисне обладнання дозволяє їх скидання в загальноміську каналізацію.

Розробка пропозицій здійснювалася на основі науково-технічної інформації, що включає довідники, технологічні регламенти та дані паспортів на окремі технологічні операції.

Застосовувана технологічна схема підготовки поверхонь, що складається з операцій знежирення, травлення,

декапірування і двох ванн холодної промивки, замінюється схемою (див. рис. 38, ділянка 1), що складається з операцій знежирення і травлення і трьох (чотирьох) ванн промивок. У запропонованій схемі виключена операція декапірування, яку можна замінити одним травленням. Таким чином, скорочується число операцій. Після знежирення перед обробкою в кислих розчинах необхідно застосовувати не менше ніж двоступеневу промивку. В межах цієї гальванічної ділянки 1 слід застосовувати повторне використання промивної води, тобто оброблену воду після однієї операції направляють на промивку після другої операції. Наприклад, відпрацьована промивна вода з ванни промивання деталей після травлення може бути використана (в якості свіжої) у ваннах першої промивки після операцій знежирення.

Важливе значення для забезпечення якості покриттів має температурний режим, що підтримується у ваннах з технологічними розчинами і водою промиванням. Оптимальний температурний режим для ванн ділянки 1 представлений на рис. 38.

При проведенні аналізу роботи технологічних ванн операцій нікелювання (ванна покриття нікель-кобальт, ванна хімічного нікелювання, ванна електрохімічного нікелювання) з урахуванням вимог до покриттів, особливостей конфігурації деталей, а також матеріалу поверхні, що покривається, запропонована схема нікелевих покриттів (див. рис. 38, ділянка 2) яка включає ванни хімічного і електрохімічного нікелювання. При цьому, виключення ванни нікель-кобальт забезпечує можливість об'єднаного промивання.

Електроліти (розчини нікелювання) є найбільш складними в експлуатації. У зв'язку з цим, ванни нікелювання обов'язково повинні бути забезпечені локальними циклами очистки – рекуперації. Основним принципом запропонованої очистки є знешкодження з рекуперацією нікелю з концентрованих розчинів технологічних ванн хімічного і електролітичного нікелювання відразу ж після основного процесу через відновлення іонів нікелю на катоді. Таким чином, після рекуперації нікелю з розчинів отриманий осад промивається

водою і направляється в сушильну шафу для отримання металу в формі порошку. Для зручності експлуатації зазначені ванни розміщені згідно з рис. 38.

Оптимальний температурний режим для ванн ділянки 2 представлений на рис. 38.

Наступна розглянута ділянка 3 (рис. 38) включає операції хромування і анодування (оксидування) кольорових металів. При цьому передбачені ванни спільного промивання деталей і ванна взаємного знешкодження технологічних розчинів від цих операцій (згідно з розробленою технологією в цю ванну додатково вводиться залізовмісний реагент). Також необхідно на цій ділянці передбачити ванну вловлювання для розчинів хромування, воду, з якої використовують для приготування електроліту хромування.

Оптимальний температурний режим для ванн ділянки 3 представлений на рис. 38.

З метою зменшення витрати води на промивку і забезпечення ефективних умов для знешкодження хімічних компонентів передбачені також спеціальні схеми промивок (промивання з паралельним або комбінованим рухом води).

Таким чином, ділянка підготовки поверхонь, ділянка нікелювання, ділянка хромування і анодування є основою для формування типового технологічного модуля, який передбачає крім основної ванни, ванну промивки і ванни для локального знешкодження і вилучення металу та інших токсичних речовин.





## 10.2. Графічні моделі замкнутої системи гальванічного виробництва (цинкування)

Основним завданням сучасного виробництва, в тому числі і гальванічного, є забезпечення замкнутого циклу ресурсоспоживання. Замкнута система виробництва мінімізує викиди відходів у навколишнє середовище та виробничі витрати підприємства. Для всебічного аналізу виробничого процесу, з метою синтезу нового або покращення роботи наявного процесу, слід розглянути можливі графічні моделі, що дозволять прогнозувати відповідні технологічні параметри замкнутої системи, а також реалізувати систему автоматизації.

Замкнуту систему гальванічного виробництва (цинкування) можна реалізувати поверненням очищених стічних вод для технологічних потреб виробництва. Це може бути реалізовано внаслідок використання стічних вод як хімічних реагентів, з метою очищення стоків від інших операцій гальванічного виробництва (підготовки поверхні, хромування, тощо), або локального очищення з поверненням води у технологічний цикл виробництва.

На першому етапі досліджень розглянуто функціональну схему процесу гальванічного цинкування з метою аналізу послідовності операцій та зв'язків між технологічними потоками. Функціональна схема процесу гальванічного цинкування представлена на рис. 39.

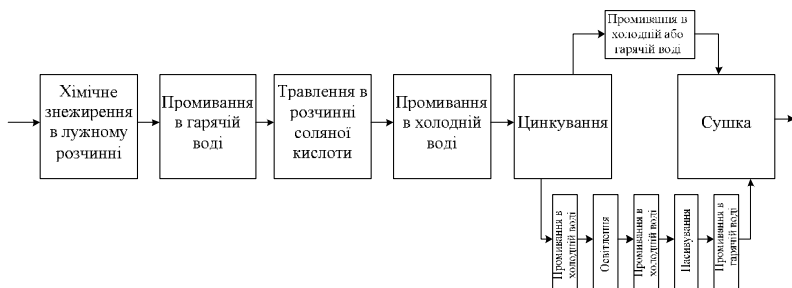


Рис. 39. Функціональна схема процесу гальванічного цинкування

Процес цинкування складається з 6 підрозділів: хімічне знежирення, промивання в гарячій воді, травлення, промивання в холодній воді, цинкування та сушки. Також можливе освітлення та пасивування деталей.

Розглянемо більш детально деякі з цих етапів. Хімічна обробка необхідна для очищення поверхні виробів від оксидів, жирів і бруду. У цьому разі виріб послідовно проходить ванни знежирення, травлення, промивання. З точки зору автоматизації кожна ванна є окремим об'єктом, параметрами керування якого є: температура речовини в ванні, рівень розчину і його хімічний склад.

Після хімічної обробки виріб доставляється на ділянку *цинкування*. Залежно від комплектації лінії, перед цинкуванням виріб може відразу занурюватися в розплав або ж піддаватися попередньому нагріванню (сушінню).

Після цинкування вироби піддаються *охолодженню* (сушінню) і вихідному контролю якості. Найчастіше проводиться зорова оцінка, в результаті якої виявляються видимі дефекти покриття. Якщо якість покриття не задовольняє умови, то виріб заново проходить все коло операцій (хімічна обробка, цинкування, контроль якості).

У роботі розглянуто операторну схему процесу гальванічного цинкування. Аналіз операторної схеми, дозволяє відтворити фізико-хімічну сутність всіх технологічних процесів, які відбуваються у даному виробничому процесі, що проектується або оптимізується.

Сутність будь-якого фізико-хімічного процесу відтворюється певним технологічним оператором – умовним графічним зображенням цього процесу, який означає зміну відповідного параметру технологічного потоку. Відповідно до цього операторну схему процесу гальванічного цинкування представлено на рис. 40.

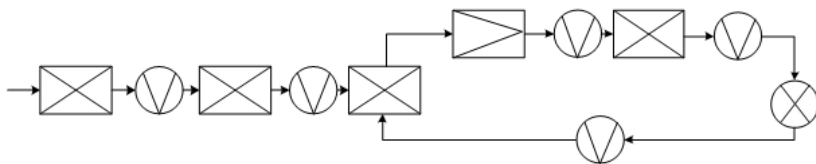


Рис. 40. Операторна схема процесу гальванічного цинкування:

→(V)→ – промивання води; □→ – оператор хімічного перетворення (хімічна обробка знежирення, травлення, пасивування та цинкування деталей), ▤→ – оператор масообмінного перетворення (освітлення деталей), (X)→ – оператор теплообміну (сушка деталей)

За допомогою цієї схеми відтворено фізико-хімічну сутність технологічних процесів, які відбуваються під час гальванічного цинкування. Оператор хімічного перетворення означає перебіг хімічної реакції, внаслідок чого змінюються параметри технологічного потоку на виході з оператора, у порівнянні із вхідним потоком. Оператор теплообміну-охолодження або нагрівання.

На наступному етапі досліджень розглянуто структурну (блокову) схему виробничого процесу гальванічного цинкування з метою визначення послідовності здійснення технологічних процесів чи операцій в елементах. Структурна схема (рис. 41) складається із зв'язаних між собою технологічними потоками блоків, які відповідають окремим елементам виробничого процесу.

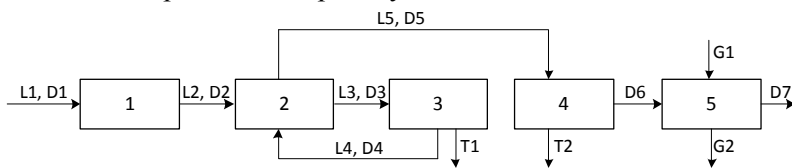


Рис. 41. Структурна схема процесу гальванічного цинкування:

1 – ванна для знежирення деталей, 2 – ванна для промивання деталей, 3 – ванна для травлення, 4 – ванна цинкування, 5 – сушильна камера.

Матеріальні потоки:  $G_1$ - $G_2$  – газ,  $L_1$ - $L_5$  – рідина,  $T_1$ - $T_2$  – стравлена речовина,  $D_1$ - $D_7$  – тверда речовина

Як зазначалося, замкнуту систему процесу гальванічного цинкування можна реалізувати, забезпечивши повернення очищеної води на потреби виробництва. Стічні води надходять на очисні споруди, де відбувається її очищення до необхідних норм, що вимагає виробництво.

Вода від операцій промивки може скидатися на очисні споруди безперервно, змінно, 1 раз на добу. Технологічний розчин може скидатися на очисні споруди 1 раз в тиждень, 1 раз в місяць, 1 раз на рік. Для ефективного очищення стічних вод від операції промивки їх ділять на три категорії, які обробляються окремими потоками: 1. цинкування – лужні металовмісні стічні води від операцій покриття; 2. знежирення – лужні стічні води від операцій підготовки поверхні; 3. травлення – кислі стічні води від операцій підготовки поверхні.

Розділення стічних вод, а особливо концентрованих, на окремі категорії дозволяє забезпечити ефективне їх попереднє очищення (локально), що зменшить загальну собівартість очищення та забезпечить стабільний кінцевий результат очищення. Після локального очищення стічні води загальним потоком подаються на централізовану систему для спільного доочищення з низько концентрованими промивними водами.

Для аналізу технологічних операцій централізованої системи розглянемо її функціональну схему рис. 42.

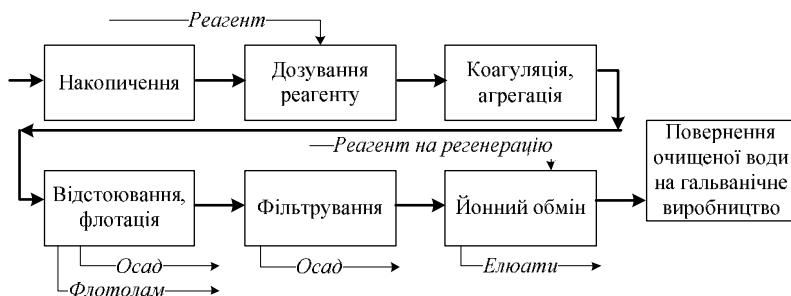


Рис. 42. Функціональна схема очищення стічних вод гальванічного виробництва від операції промивки

Замкнута система очищення стічних вод гальванічного виробництва реалізовується також використанням як хімічних реагентів, окремих потоків стічних вод. У роботі представлені результати досліджень використання як хімічних реагентів кислих стічних вод від операцій освітлення, декапірування, анодування для очищення лужних стічних вод від операцій травлення та використання кислих стічних вод після операції підготовки поверхні (травлення) для очищення кислих стічних вод після підготовки поверхні (після операцій амікатного цинкування) рис. 43, 44.

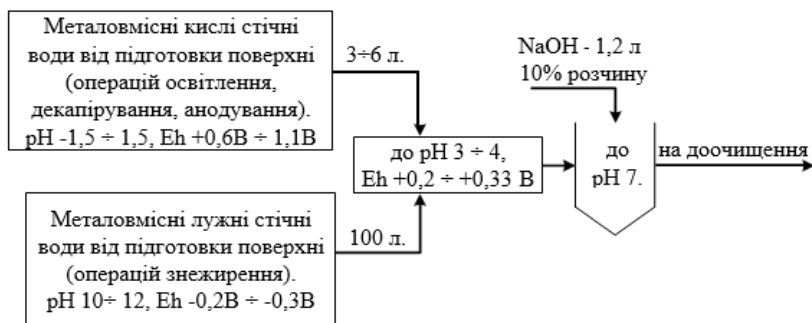


Рис. 43. Балансова схема використання металовмісних кислих стічних вод після підготовки поверхні для очищення лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні (знежирення)

При використанні як хімічних реагентів окремих потоків стічних вод гальванічного виробництва економія лужного реагенту NaOH складає до 80%, а кислого реагенту  $H_2SO_4$  – 100%, ефект очищення збільшується з 80 до 99%.

Таким чином, визначені графічні моделі дають загальну про функціонування виробництва як хіміко-технологічної системи.

Графічні моделі, в тому числі функціональні, структурні, операторні дозволяють визначити кількість основних елементів в хіміко-технологічній системі чи окремих її підсистемах, а також відтворити фізико-хімічну сутність всіх технологічних процесів.

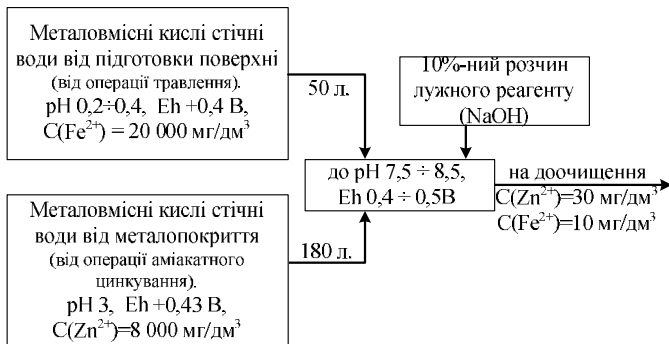


Рис. 44. Балансова схема використання кислих стічних вод після операції підготовки поверхні (травлення) для очищення кислих стічних вод, після підготовки поверхні (після операцій амікатного цинкування)

Знання основних закономірностей процесів, що протікають в системах або підсистемах дозволяє знайти найбільш просте рішення для розрахунку технологічних параметрів, що є важливим для створення надійних промислових систем управління.

### Контрольні запитання

1. Дайте визначення електрохімічної системи.
2. Вкажіть типи електрохімічних систем.
3. З яких основних елементів складаються гальванічні елементи.
4. З яких основних елементів складається електролізна система.
5. Складіть схему мідно-цинкового гальванічного елемента і напишіть рівняння реакції, що відбуваються на електродах.
6. Складіть схему електролізу з нерозчинними графітовими електродами у водному розчині цинк сульфату та напишіть рівняння реакції, що відбуваються на електродах.
7. Наведіть визначення поняття корозії металів з поясненням хімічного механізму.
8. Методи захисту металів від корозії.
9. Охарактеризуйте типи металічних та неметалічних покривів.
10. Основні елементи структури гальванічної ділянки.

### Завдання для самоконтролю

1. Замкнута система гальванічного виробництва включає:

- а) повернення у виробництво природних матеріалів;
- б) повернення у виробництво напівпродуктів;
- в) повернення у виробництво води та повітря;
- г) повернення у виробництво стічних вод;
- д) повернення у виробництво відходів.

2. Виберіть принцип створення замкнутої системи гальванічного виробництва:

- а) локальне очищення стічних вод;
- б) централізоване очищення стічних вод;
- в) вилучення металів з відпрацьованих електролітів операцій покриття;
- г) нейтралізація стічних вод;
- д) локальне та централізоване очищення стічних вод з вилученням металів з відпрацьованих електролітів операцій покриття.

3. Вкажіть основні операції підготовки поверхні до покриття:

- а) знежирення;
- б) травлення;
- в) пасивація;
- г) промивання;
- д) всі перелічені операції.

4. Вкажіть назву гальванічної ванни, яка забезпечує металічне покриття катодного типу:

- а) цинкування;
- б) оксидування;
- в) пасивація;
- г) промивання;
- д) міднення.

5. Назвіть графічні моделі хімічного виробництва:

- а) загальна технологічна схема;
- б) функціональна технологічна схема;
- в) операторна технологічна схема;
- г) блокова технологічна схема;
- д) всі відповіді правильні.

## ТЕРМІНОЛОГІЧНИЙ СЛОВНИК

**Абсорбція** – вибіркове поглинання газів або парів рідиною (абсорбентом), яке характеризується переходом речовини з газової або парової фази в рідку.

**Автоматизація** – застосування пристроїв, які дозволяють здійснити виробничий процес без участі людини, а лише при його контролі людиною.

**Адсорбція** – поглинання компоненту газу, пари або розчину твердим пористим поглиначем (адсорбентом). Це процес розділення, який характеризується переходом речовини в тверду фазу з газоподібної або рідкої фази.

**Адсорбент** – тверде тіло, на поверхні якого відбувається адсорбція.

**Адсорбтив** – речовина, яка адсорбується на адсорбенті.

**Адсорбція** – концентрування речовини (адсорбата) з об'єму фаз на поверхні розділу між ними.

**Аерозолі** – дисперсні системи з газоподібним дисперсійним середовищем.

**Активність** – здатність адсорбенту поглинати речовину.

**Базове значення показника якості продукції** – це значення, що прийняте за основу при порівняльній оцінці її якості.

**Безвідходна технологія** – це такий спосіб виробництва продукції (процес, виробництво, територіально-виробничий комплекс), при якому найбільш раціонально і комплексно використовується сировина і енергія в циклі «сировинні ресурси – виробництво – споживання – вторинні сировинні ресурси» таким чином, що будь-які впливи на навколишнє середовище не порушують його нормального функціонування.

**Відносне значення показника якості** – це відношення значення показника якості продукції, що оцінюється, до базового значення цього показника.

**Відстоювання** – це осадження грубодисперсних частинок під дією сили тяжіння.



**Відходи** – побічні продукти, які не застосовуються на даному виробництві, але які можуть бути сировиною для виробництва деяких хімічних продуктів.

**Випаровування** – процес концентрування розчинів нелетких речовин, що полягає в частковому видаленні розчинника методом випаровування при кипінні.

**Гідравлічна крупність частинок** – швидкість осадження при температурі 10° С .

**Десорбція** – виділення з рідини поглинутого нею газу.

**Діагностика несправностей** - це визначення того, у якій з підсистем або матеріальному середовищі порушені запропоновані їм умови, які необхідні для забезпечення нормальних експлуатаційних якостей процесу.

**Дисперсність** – величина, обернена до діаметра подрібненої частинки.

**Динамічна активність  $a_d$**  – це кількість адсорбованої речовини, поглинутої одиницею маси або об'єму адсорбенту при пропусканні крізь нього газу або рідини (які містять адсорбтив) до початку проскоку.

**Екстракція** – вилучення речовини, розчиненої в одній рідині іншою рідиною, яка не змішується або частково змішується з першою рідиною, при цьому видалений компонент переходить з першої рідкої фази в іншу.

**Економічні показники** – відображають витрати на виробництво, зберігання і споживання продукції.

**Ексергія** – максимальна кількість енергії системи, яка може бути перетворена в роботу при фіксованих параметрах навколишнього середовища.

**Емульсії** – дисперсні системи, що складаються з двох взаємно нерозчинних рідин, одна з яких розподілена в іншій у вигляді дуже маленьких крапельок.

**Ергономічні показники** характеризують систему «людина – виріб – середовище». Вони охоплюють всі фактори, що впливають на працівника.

**Естетичні показники** характеризують товарний вигляд продукції.

**Застосування концентрованої сировини** – це застосування сировини, в якій великий вміст (концентрація) тих чи інших речовин.

**Збереження** – властивість продукції зберігати свою початкову якість протягом визначеного проміжку часу.

**Зворотний осмос** – спосіб концентрування розчину (враховуючи усі компоненти) або спосіб виділення чистого розчинника з розчину.

**Інтенсифікація** – один з важливих напрямків техніки. Вона збільшує продуктивність праці обслуговуючого персоналу.

**Інтегральний показник** якості продукції – комплексний показник якості, що відображає співвідношення сумарного позитивного ефекту від експлуатації або вживання продукції і сумарних витрат на її створення, експлуатацію і споживання.

**Йонний обмін** – процес розділення, який ґрунтується на здатності твердих речовин обмінювати свої рухомі йони на йони речовин, що є в розчині.

**Крива осадження завислих частинок** – графік залежності відносної кількості завислих частинок, що осіли, від часу їх осадження.

**Конвекція** – перенесення тепла внаслідок руху і перемішування мікроскопічних об'ємів газу чи рідини.

**Кристалізація** – виділення твердої фази з розчинів або розплавів; характеризується переходом речовини з рідкої фази в тверду.

**Коксування** – метод переробки палива (вугілля).

**Комплексне використання сировини** – це використання всіх складових частин сировини для виробництва різних продуктів чи матеріалів.

**Комплексний показник** якості продукції – показник, що характеризує декілька її властивостей. Комплексним показником є сортність продукції.

**Контроль якості продукції** – це контроль кількісних і (або) якісних характеристик властивостей продукції.

**Критерій оптимальності** – це головна ознака, яка визначає, наскільки добре функціонує система, працює процес, наскільки добре вирішене завдання оптимізації.

**Масопередача** – складний процес, який включає

перенесення речовини (маси) в межах однієї фази, перенесення через поверхню поділу фаз і її перенесення в межах іншої фази.

**Масовіддача** – перенесення речовини в межах однієї фази до її поверхні або в зворотному напрямі.

**Механізація** – заміна фізичної праці людини машиною.

**Мінеральна сировина** – це корисні копалини, які видобуваються з земних надр, що при сучасному рівні техніки можуть бути ефективно використані в народному господарстві.

**Моделювання** – вивчення закономірностей процесів на моделях за умов, які допускають розповсюдження отриманих результатів на всі процеси, подібні до вивчених, незалежно від масштабу апарата.

**Момент проскоку** – це момент виявлення речовини в потоці газу, що виходить з адсорбера.

**Нагрівні агенти** – теплоносії, що мають температуру, вищу за температуру середовища, якому тепло передається.

**Напівкокс** – слабоспечений крихкий продукт, який містить значні кількості летких речовин (до 10%) та має високу реакційну здатність; використовується, в основному, як місцеве енергетичне паливо.

**Напівпродукти** – це сировина цілого ряду виробництв, яка використовується для промислової переробки.

**Напівкоксування** – процес термічного розкладу палива при нагріванні його без доступу повітря до кінцевої температури 500-550° С в печах прямого чи непрямого нагрівання.

**Нерудна сировина** – гірські продукти, які використовуються в виробництві хімічних, будівельних та інших неметалевих матеріалів.

**Оптимізація** – це цілеспрямована діяльність, метою якої є знаходження найкращих (оптимальних) результатів за відповідних (оптимальних) умов.

**Операційний контроль** – це контроль продукції або процесу під час виконання або після завершення технологічної операції.

**Охолоджуючі агенти** – теплоносії з температурою, нижчою за температуру середовища, від якого тепло забирається.

**Паливо** – наявні в природі чи штучно отримані горючі органічні речовини, які можуть бути джерелами теплової енергії та сировиною для хімічної промисловості.

**Піни** – дисперсні системи, що складаються з комірок, заповнених газом і відокремлених одна від одної рідкими або твердими плівками дуже малої товщини.

**Продуктивність** – кількість сировини, яка виробляється за одиницю часу. Інтенсивністю роботи апарата називається його продуктивність, яка відноситься до будь-якої величини, що характеризує розміри апарата (об'єм, площа поперечного перерізу).

**Показник якості** – це кількісна характеристика одного або декількох властивостей продукції, що складають її якість; він розглядається стосовно визначених умов створення, експлуатації і вживання продукції.

**Приймальний контроль** – це контроль продукції, за результатами якого приймають рішення про її придатність для постачання і використання.

**Ректифікація** – розділення рідких сумішей на компоненти методом багаторазового обміну між рідкою і газовою фазами, що рухаються протитечією один відносно одного.

**Рудна сировина** – гірські породи, з яких можна економічно вигідно отримати метали.

**Спосіб переробки** – сукупність усіх операцій, які проходить сировина до отримання з неї продукту.

**Суспензії** – це грубодисперсні системи, зависі твердих частинок у рідинах.

**Сушіння** – видалення вологи з твердих матеріалів способом випарювання, при цьому волога переходить з твердої фази в газову.

**Селективність** – вибірковість вбирання компонентів суміші, що розділяється.

**Статична (або рівноважна) активність  $a_{ст}$  (або  $a^*$ )** – це кількість адсорбованої речовини, яка поглинається до моменту досягнення рівноваги одиницею маси або об'єму адсорбенту при даній температурі і концентрації адсорбтиву в газі (рідині)-носії (в нерухомих умовах).

**Сировина** – природні матеріали, які використовують у виробництві промислових продуктів.

**Технологія** – це наука, яка вивчає способи та процеси переробки продуктів природи (сировини), виробництво продуктів споживання та засобів виробництва.

**Теплообмін** – передача енергії у вигляді тепла, що відбувається між тілами з різною температурою.

**Теплоносії** – тіла (речовини), які беруть участь у теплообміні.

**Теплопередача** – наука про процеси поширення тепла.

**Теплопровідність** – перенесення тепла внаслідок хаотичного (теплого) руху мікрочастинок, які безпосередньо стикаються між собою.

**Тепловипромінювання** – це процес поширення електромагнітних коливань з різною довжиною хвиль, який зумовлений тепловим рухом атомів або молекул тіла, що випромінює тепло.

**Тепловідача** – перенесення тепла від стінки до газу чи рідини або навпаки.

**Теплопередача** – процес передачі тепла від більш нагрітого газу чи рідини до менш нагрітих середовищ через стінку або якусь поверхню, що їх розділяє.

**Теплообмінники** – це апарати, в яких здійснюється обмін між нагрітим середовищем і середовищем, яке нагрівається.

**Ультрафільтрація** – спосіб концентрування високомолекулярних сполук (з молекулярною масою більшою за 500) з одночасним їх очищенням від низькомолекулярних сполук.

**Фільтрування** – процес розділення суспензій за допомогою пористої перегородки (фільтру), яка затримує тверду фазу суспензії і пропускає рідку фазу.

**Хімічна технологія** – це переробка сировини зі зміною її складу та властивостей.

**Чисте виробництво** – це виробництво, яке характеризується безперервним і повним застосуванням до процесів і продуктів природоохоронної стратегії, що попереджує забруднення навколишнього середовища таким чином, щоб знизити ризик для людства і навколишнього середовища.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Загальна хімічна технологія : підруч. для студ. ВНЗ / Яворський В. Т., Перекупко Т. В., Знак З. О., Савчук Л. В. Львів : Вид-во Нац. у-ту «Львівська політехніка», 2005. 552 с.
2. Технологічні процеси галузей промисловості : навч. посіб. / за ред. Д. М. Колотила, А. Т. Соколовського. Київ : КНЕУ, 2008. 372 с.
3. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологи. М. : Альянс, 2008. 750 с.
4. Збожна О. М. Основи технології : навч. посіб. Тернопіль : Карт-бланш, 2002. 486 с.
5. Булатов М. А. Комплексная переработка многокомпонентных жидких систем. Теория и техника управления образованием осадков. М. : Мир, 2004. 304 с.
6. Нестер А. А., Корчик Н. М., Баран Б. А. Стічні води підприємств та їх очищення : монографія. Хмельницький : ХНУ, 2008. 171 с.
7. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води : підручник. К. : Вища школа, 2005. 671 с.
8. Яцков М. В., Корчик Н. М., Мисіна О. І. Типові технологічні процеси і об'єкти : навч. посіб. Рівне : РДТУ, 2004. 245 с.
9. Заграй Я. М., Мірошніченко О. Ю., Карасьова В. О. Процеси і апарати : конспект лекцій. К. : КНУБА, 2003. 112 с.
10. Промислова екологія : навч. посіб. / В. Л. Филипчук та ін. Рівне : НУВГП, 2013. 493 с.
11. Яцков М. В., Корчик Н. М., Мисіна О. І. Типові технологічні процеси та апарати : навч. посіб. Рівне : Червінко А. В., 2012. 278 с.
12. Яцков М. В., Корчик Н. М., Мисіна О. І. Виробничі процеси та обладнання об'єктів автоматизації : навч. посіб. Рівне : НУВГП, 2014. 389 с.
13. Яцков М. В., Корчик Н. М., Хома К. М. Організація гальванічної ділянки з компонуванням типовими спеціалізованими модулями. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи* : матеріали Всеукр. наук. конф., 17 квіт. 2019 р. Житомир : Вид-во ЖДУ ім. І.Франка, 2019. С. 88–89.

Навчальне видання

*Яцков Микола Васильович  
Корчик Наталя Михайлівна  
Пророк Олег Анатолійович*

**ОСНОВНІ ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ  
БАЗОВИХ НЕОРГАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ  
Для вищих навчальних закладів  
І-ІІ рівнів акредитації**

Навчальний посібник  
Частина перша

*Друкується в авторській редакції*

*Комп'ютерний набір і верстка  
Технічний редактор*

*Пророк О.А.  
Мисіна О.І.  
Сімчук Г.Ф.  
Куришко Н.М.  
Васьковець Л. І.*

*Літературний коректор  
Відповідальний за випуск*

Підписано до друку 29.11.2019 р. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Ум.-друк. арк. 12,0. Обл.-вид. арк. 12,5.  
Тираж 300 прим. Зам. № 5482.

*Видавець і виготовлювач  
Національний університет  
водного господарства та природокористування  
вул. Соборна, 11, м. Рівне, 33028.*

*Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного  
реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої  
продукції РВ № 31 від 26.04.2005 р.*